



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Chemii Nieorganicznej

Techniki laboratoryjne

Materiał obowiązujący na zajęciach realizowanych
w Katedrze Chemii Nieorganicznej

ANDRZEJ OKUNIEWSKI
ANNA MIETLAREK-KROPIDŁOWSKA

Gdańsk 2017

Spis treści

1	Zasady bezpiecznej pracy w pracowni Katedry Chemii Nieorganicznej	1
1.1	Zasady ogólne	1
1.2	Ubiór	2
1.3	Porządek	2
1.4	Bezpieczeństwo	3
1.5	Odpady	3
1.6	Szkło laboratoryjne	3
1.7	Odczynniki	4
1.8	Technika pracy	4
2	Zagrożenia podczas pracy w laboratorium chemicznym i przepisy BHP	7
2.1	Oparzenia termiczne	7
2.2	Oparzenia chemiczne	10
2.3	Zatrucia	10
2.4	Skaleczenia	11
3	Podstawowy sprzęt laboratoryjny	13
4	Ćwiczenie 1. Podstawowe czynności laboratoryjne	17
4.1	Wstęp teoretyczny	17
4.2	Część eksperymentalna	23
4.3	Zagadnienia teoretyczne	25
4.4	Zadania obliczeniowe	25
4.5	Karta ćwiczenia	26
5	Ćwiczenie 2. Odczyn roztworów	29
5.1	Wstęp teoretyczny	29
5.2	Część eksperymentalna	38
5.3	Zagadnienia teoretyczne	40
5.4	Zadania obliczeniowe	40
5.5	Karta ćwiczenia	41

6	Ćwiczenie 3. Reakcje redoks	45
6.1	Wstęp teoretyczny	45
6.2	Część eksperymentalna	50
6.3	Zagadnienia teoretyczne	52
6.4	Zadania obliczeniowe	52
6.5	Karta ćwiczenia	53
7	Ćwiczenie 4. Analiza jakościowa kationów wybranych metali	57
7.1	Wstęp teoretyczny	58
7.2	Część eksperymentalna	59
7.3	Zagadnienia teoretyczne	61
7.4	Zadania obliczeniowe	61
7.5	Karta ćwiczenia	62

Rozdział 1

Zasady bezpiecznej pracy w pracowni Katedry Chemii Nieorganicznej

Praca w każdym laboratorium chemicznym wymaga dużej uwagi i ostrożności, a także sumiennego przestrzegania przepisów porządkowych oraz przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy, jak również zasad przeciwpożarowych. Praca w laboratorium nie musi być bowiem połączona z niebezpieczeństwem (choć potencjalnie ono istnieje), jeśli zachowuje się podstawowe środki ostrożności, kieruje się zdrowym rozsądkiem i pracuje z rozwagą. W pracowni chemicznej znajdują się odczynniki chemiczne, sprzęty laboratoryjne oraz doprowadzenia mediów, które w przypadku niewłaściwego stosowania mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia.



1.1 Zasady ogólne

1. Pracownia jest otwarta dla studentów w dniach i godzinach wyznaczonych w planie zajęć dla danej grupy. W laboratorium studentom nie wolno przebywać bez opieki prowadzącego.
2. W trakcie przebywania na pracowni, student zobowiązany jest do noszenia fartucha i okularów ochronnych oraz przestrzegania przepisów przeciwpożarowych i BHP.
3. W pracach laboratoryjnych nie mogą uczestniczyć osoby pod wpływem środków odurzających i leków obniżających sprawność psychomotoryczną. W przypadku przystępowania do ćwiczeń w trakcie złego samopoczucia lub choroby mogącej obniżyć sprawność psychomotoryczną należy o tym poinformować prowadzącego zajęcia przed ich rozpoczęciem.
4. Studenci zobowiązani są wykonywać wszelkie prace i czynności w sposób nie zagrażający bezpieczeństwu i zdrowiu, ani własnemu, ani innych osób uczestniczących w zajęciach.
5. Zajęcia odbywają się w zabytkowej pracowni z 1904 roku. Zabrania się wszelkich działań prowadzących do zniszczenia jej wyposażenia.

1.2 Ubiór

W pracowni obowiązuje bezwzględny obowiązek pracy w osobistej odzieży ochronnej (fartuch i okulary ochronne). Zabrania się wnoszenia na pracownię odzienia wierzchniego (kurtki, płaszcze). Odzież taką należy pozostawić w szatni. Student, który nie przestrzega tej zasady, zostanie pouczony, a następnym razem wyproszony na 10 minut z pracowni.

Fartuch powinien być dobrze dopasowany, posiadać długi rękaw, być zapinany na guziki lub napy i uszyty z włókien naturalnych (nie powinno się stosować odzieży ochronnej z łatwopalnych włókien syntetycznych). Winien być on koloru białego (choć nie jest to niezbędnie wymagane), gdyż wówczas łatwiej stwierdzić jego zniszczenie, jak i obecność ewentualnych plam.

Okulary ochronne powinny dobrze przylegać do twarzy i chronić zarówno przed odpryskami ciał stałych, kroplami cieczy, czy dostępem szkodliwych gazów. Nie zaleca się noszenia soczewek kontaktowych, gdyż ich usunięcie z oka (w sytuacji, gdy pomiędzy gałkę oczną a soczewkę dostanie się niebezpieczna substancja) jest niezmiernie trudne. Gogle należy tak dobrać, aby mieściły się na okulary korekcyjne. Student, który notorycznie nie będzie stosował się do obowiązku noszenia okularów ochronnych zostanie wyproszony z pracowni na 10 minut.

W szczególnych przypadkach należy używać **rękawic ochronnych**. Można stosować je podczas trwania całości zajęć, jednak nie jest to zalecane.

Osoby posiadające długie włosy winny je każdorazowo upinać. Należy pamiętać, że sztuczne paznokcie, a także niektóre lakiery do paznokci, stanowią materiały mogące łatwo ulegać zapaleniu. Ze względu na eksperymentalny charakter pracy, nie zaleca się noszenia w trakcie zajęć wartościowej odzieży. Kontakt biżuterii z odczynnikiem chemicznymi może powodować na niej zmiany. Np. biżuteria srebrna szybko czernieje podczas pracy z siarkowodorem. Pierścionki, kolczyki i naszyjniki mogą również utrudniać ratowanie osoby poszkodowanej w trakcie wypadku.

1.3 Porządek

Ze względów bezpieczeństwa należy bezwzględnie utrzymywać miejsce pracy w czystości i porządku. Nie wolno blokować przejść pomiędzy stołami laboratoryjnymi plecakami i innymi przedmiotami, które powinny być schowane w specjalnie do tego celu przeznaczonych szafkach.

W pracowni chemicznej należy wystrzegać się niepotrzebnego pośpiechu, unikać postępowania bezmyślnego, pracy z niesprawnym sprzętem i zbytnej pewności we własne umiejętności, gdyż może doprowadzić to do wypadku i do wyrządzenia szkody sobie i innym. Wypadki w laboratorium są często spowodowane próbą zbyt pośpiesznego otrzymania wyników. Z tego też względu student powinien skupić się na własnej pracy i nie pozwalać na rozpraszanie uwagi, jak również nie powinien niepotrzebnie rozpraszać uwagi innych osób.

W przypadku rozsypania substancji chemicznej na stole należy niezwłocznie ją zebrać, a stół dokładnie umyć i wytrzeć. W przypadku rozlania cieczy plamę zmyć wodą, a następnie wytrzeć do sucha. W przypadku braku niezbędnych sprzętów (szczotka, zmiotka, mop, itp.) należy poprosić o nie osobę prowadzącą zajęcia.

Po zakończeniu pracy w laboratorium należy sprawdzić dokładność zamknięcia kurków gazowych i wodnych. O wszelkich usterkach w działaniu instalacji gazowej, elektrycznej i wodociągowej należy bezzwłocznie poinformować prowadzącego.

1.4 Bezpieczeństwo

Kategorycznie zabronione jest ocenianie substancji chemicznych na podstawie wrażeń smakowych, nie wolno również używać naczyń laboratoryjnych w celach konsumpcyjnych. Zabronione jest spożywanie posiłków i picie napojów na terenie laboratorium. Przed wyjściem z zajęć należy koniecznie dokładnie umyć ręce.

Wszystkie prace ze związkami łatwopalnymi, toksycznymi i cuchnącymi należy prowadzić pod wyciągiem. Należy unikać kontaktu odczynników chemicznych ze skórą, słuzówkami i oczami.

1.5 Odpady

Wszystkie substancje chemiczne stanowiące pozostałość po pracy laboratoryjnej powinny być zbierane, a następnie utylizowane, ze względu na ich potencjalne niebezpieczeństwo dla środowiska. Utylizacją odpadów zajmują się wyspecjalizowane firmy. Każdy student powinien jednakże odpowiednio segregować wytwarzane w trakcie realizacji zajęć odpady. Wszelkie odpady należy usuwać regularnie do odpowiednio oznakowanych pojemników.

Odpady ciekłe (tzw. „zlewki”) umieszcza się w specjalnych kanistrach umiejscowionych w pracowni. W przypadku, gdy poziom cieczy w pojemniku sięga maksimum, należy przetożyć lejek do nowego i tam umieszczać odpady. Niedopuszczalne jest bezmyślne wlewanie zlewek do pełnych pojemników. Nie wolno wylewać ich również do zlewu, ani innych pojemników. Wylewanie odpadów chemicznych do kanalizacji jest zabronione, gdyż wiele związków chemicznych nie ulega rozkładowi w oczyszczalni ścieków, zatruwając i niszcząc środowisko naturalne. Nie można również wlewać odczynników do butelek, z których je wcześniej pobrano.

Stałe odpady chemiczne (sączi, papierki wskaźnikowe itp.) umieszcza się w pojemnikach opisanych „Odpady chemiczne” znajdujących się przy zlewach.

Odpady komunalne wyrzuca się do zwykłych pojemników na odpady.

Pottłuczonego szkła nie wolno umieszczać w pojemnikach na mieszane odpady komunalne. Należy je wyrzucać do zielonego pojemnika opisanego „Odpady szklane”.

Do zlewu nie wolno wrzucać sączi, bibuły, korków, zbitego szkła, zapatek itp.

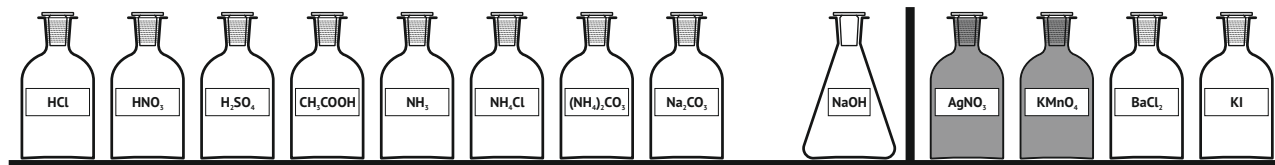
1.6 Szkło laboratoryjne

Rozpoczynając pracę należy dokładnie obejrzeć zestaw znajdujący się na stanowisku. W przypadku elementów pottłuczonych, pękniętych, wyszczerbionych, czy porysowanych, należy wymienić je na w pełni wartościowe. Szkło dokładnie myjemy (nie nadużywając detergentów, których resztki później trudno dokładnie usunąć), a następnie płuczemy wodą destylowaną. Po zakończeniu zajęć sprzęt laboratoryjny powinien zostać umyty i odstawiony na miejsce.

- Czyszczenie mechaniczne – szczotki do mycia naczyń laboratoryjnych (tzw. wyciory), try-skawki. W ten sposób można usunąć większość zanieczyszczeń.
- Czyszczenie chemiczne (kwasy, zasady, rozpuszczalniki, detergenty). Oporne osady można usunąć chemicznie, np. osad chlorku srebra usuniemy roztworem amoniaku.

1.7 Odczynniki

Zestawy odczynników, znajdujące się przy każdym stanowisku pracy, powinny być ustawione w odpowiedniej kolejności, która została przedstawiona na poniższej ilustracji:



Odczynniki chemiczne zlokalizowane są również na wolno stojących regałach w sali laboratoryjnej (butelki z roztworami soli), jak również na umiejscowionym centralnie stole (stałe odczynniki chemiczne, wskaźniki itp.) oraz pod wyciągiem (stężone odczynniki).

W przypadku tych trzech ostatnich lokalizacji student każdorazowo podchodzi z naczyniem i przy nich nalewa odpowiednią ilość substancji (nie chodzi z odczynnikiem po pracowni). W trakcie pracy nie należy gromadzić na stołach laboratoryjnych odczynników chemicznych. Wszelkie butelki i słoiki muszą być zaopatrzone w etykiety informujące o ich zawartości – zabrania się odrywania, czy też ścierania tych napisów. Nie powinno się zostawiać butelek otwartych, a korków nie wolno oddzielać od butelek. Korki stawia się „górną do dołu”, tak aby nie służyły po nich odczynniki. Aby zmniejszyć możliwość pomyłki przed użyciem odczynników należy dwukrotnie przeczytać napis na etykiecie butelki lub słoika. Nie należy stosować odczynników, co do których ma się wątpliwości, czy wewnątrz opakowania jest rzeczywiście dana substancja. Należy zachować szczególną ostrożność w przypadku pracy z substancjami żrącymi (kwasy, wodorotlenki i in.). Butelek z niebezpiecznymi odczynnikiemami (np. stężonymi kwasami, zasadami) nie powinno się przenosić bezpośrednio (tzn. trzymając w ręku za szyjkę butelki). Korzystać z nich należy pod przeznaczonym do tego dygestorium, nie nachylając się nad pojemnikami w celu zminimalizowania kontaktu z oparami. W celu zbadania zapachu nie należy zbyt blisko zbliżać nosa do naczynia, tylko kierować parę w kierunku twarzy machając lekko dłonią.

Podnosząc lub przenosząc naczynia z chemikaliami, należy chwycić je nie tylko za szyjkę, lecz także podtrzymywać je od strony dna. Specjalnej ostrożności wymagają silnie ochłodzone naczynia szklane, gdyż mogą być one śliskie. Do przenoszenia naczyń z chemikaliami można używać specjalnych łąp.

Gazu, wody, a przede wszystkim odczynników i wody destylowanej używać należy oszczędnie w ilościach niezbędnych do wykonania doświadczeń.

1.8 Technika pracy

Przed każdym doświadczeniem należy zastanowić się, jakie reakcje i okoliczności związane z ich przebiegiem mogą stanowić ewentualne zagrożenie i podjąć właściwe środki zaradcze. W przypadkach wątpliwych zwrócić się o poradę do prowadzącego zajęcia. Eksperymentator ma obowiązek dokładnego zaznajomienia się z wszelkimi teoretycznymi możliwościami jej przebiegu i przedsięwziąć wszelkie środki ostrożności. Wszystkie eksperymenty należy przemyśleć nie tylko z punktu widzenia zakładanych rezultatów, ale również biorąc pod uwagę wszystkie towarzyszące działaniom laboratoryjnym zagrożenia.

Należy zapoznać się z toksycznością substancji występujących w procesie i sposobach zabezpieczenia przed ich działaniem. W pracowni oraz u pełnomocnika Dziekana ds. Gospodarki Odpadami Chemicznymi oraz Substancjami Niebezpiecznymi znajdują się karty charakterystyk substancji niebezpiecznych.

Jeżeli reakcja zachodzi pod ciśnieniem, aparaturę należy umieścić za ochronnym ekranem. Jeżeli w wyniku reakcji mogą powstać szkodliwe dla zdrowia pary lub gazy, aparatura powinna znajdować się pod dygestorium, względnie pod sprawnie działającym wyciągiem. Szczególnie toksyczne gazy należy neutralizować.

Należy pamiętać, że nie jest się jedyną osobą wykonującą doświadczenia w pracowni i mieć stale na uwadze, że na sąsiednich stanowiskach również realizowane są eksperymenty. Pracować tak, aby nie sprowadzić na innych uczestników zajęć niebezpieczeństwa – nie rozpraszać innych uczestników zajęć, odrywać ich od prowadzonych eksperymentów, czy zachęcać do odchodzenia od stanowiska pracy. Wszelki pośpiech i bieganie w pracowni jest zabronione, z wyjątkiem sytuacji zagrożenia zdrowia i życia.

Podczas ogrzewania substancji w probówce należy kierować jej wylot w stronę bezpieczną z uwzględnieniem bezpieczeństwa osób pracujących w pobliżu. Probówki laboratoryjne należy napełniać nie więcej niż do 1/3 ich pojemności, a w czasie ogrzewania trzymać za pomocą drewnianych szczypiec. Aby uniknąć rozpryskiwania cieczy, należy ogrzewać całą jej objętość, poruszając jednocześnie naczyniem w prawo i lewo (można również zataczać koła). Drewnianych łap nie umieszcza się w płomieniu palnika. Zabroniona jest praca z substancjami łatwopalnymi w pobliżu palących się palników lub innych źródeł ognia. Nie wolno pochylać się nad naczyniami, w których zachodzi reakcja chemiczna, jak i tymi, które są ogrzewane. Nie należy umieszczać głowy pod wyciągiem, gdzie prowadzone są reakcje chemiczne.

Zapalania palnika gazowego należy dokonywać w taki sposób, ażeby ogień nie przeskoczył do wnętrza, gdyż wówczas palnik ulega nadmiernemu rozgrzaniu, co może spowodować zsunięcie lub zniszczenie węża doprowadzającego gaz i ulatnianie się gazu, a w konsekwencji pożar. Palnik, którego płomień przeskoczył do wnętrza należy natychmiast zgasić, a następnie, po ostygnięciu, zapalić na nowo. Należy dbać by nie powstały nieszczelności na drodze gazu do palnika. Kurki odcinające dopływ gazu powinny być zawsze otwierane i zamykane „do oporu”. Podczas doświadczeń z cieczami palnymi (np. metanol, etanol) należy zgasić w pobliżu wszystkie palniki.

Należy przeciwdziałać powstawaniu ładunków elektrostatycznych i unikać iskrzenia. W tym celu ciecze powinno się przelewać powoli wzdłuż ścianek naczynia. Podczas przelewania łatwopalnych cieczy powinno stosować się lejki lub wkraplacze sięgające dna napełnianego naczynia, co zapobiega rozpryskiwaniu i parowaniu przelewanej cieczy.

W przypadku jakichkolwiek wątpliwości dotyczących prowadzenia doświadczeń, należy zwrócić się z pytaniem do pracowników przebywających w pracowni (pracowników naukowych i technicznych – dysponują oni wiedzą i doświadczeniem, które pomoże rozwiązać większość problemów, jakie napotyka student realizujący swe zajęcia). Nie należy się wstydzić zadawania pytań.

Osobę pracującą w laboratorium zobowiązuje się do znajomości umiejętnego posługiwania się sprzętem przeciwpożarowym i udzielania właściwej pomocy w nagłych wypadkach.

Rozdział 2

Zagrożenia podczas pracy w laboratorium chemicznym i przepisy BHP

Student w trakcie szkolenia BHP powinien uzyskać informacje dotyczące dróg ewakuacji, lokalizacji gaśnic, koców przeciwpożarowych, pryszniców, apteczki i telefonu stacjonarnego, z którego można wykonać połączenie na numery alarmowe.

2.1 Oparzenia termiczne

Istnieje możliwość poparzeń nie tylko w wyniku pożaru, ale również ze względu na stosowanie wysokich temperatur w trakcie prowadzenia doświadczeń. Może być to związane ze stosowaniem otwartych źródeł płomienia (palników gazowych), ale również faktem, że niektóre reakcje chemiczne zachodzą z równoczesnym wydzielaniem znacznych ilości ciepła ogrzewających stosowaną aparaturę. Należy uważać podczas pracy z substancjami o właściwościach żrących. Nie należy do nich nagle dodawać dużej ilości wody i innych substancji, gdyż wydzielać się wówczas może duża ilość ciepła. Należy mieć na uwadze, że niektóre związki wydzielają szkodliwe opary.

Niektóre z używanych na pracowni odczynników chemicznych stanowią substancje łatwo palne, niekiedy wybuchowe (także w wyniku zmieszania ich z innymi związkami). Z tego też względu doświadczenia należy przeprowadzać z odpowiednią dozą ostrożności. Każde doświadczenie powinno być przemyślane i szczegółowo zaplanowane. Reakcje, których wiadomo, że podczas ich przebiegu wydzielają się duże ilości gazów, ciepła, albo mogą zajść z wybuchem należy przeprowadzać w możliwie najmniejszej skali, dodając odczynniki po kropli. Do takich substancji, które w reakcjach są potencjalnie niebezpieczne należą m.in. mieszaniny silnych utleniaczy (chlorany, chromiany, stężony kwas azotowy(V), manganian(VII) potasu, stężony roztwór nadtlenu wodoru) z silnymi reduktorami. Wśród znajdujących się w laboratorium łatwopalnych substancji znajduje się m.in. eter dietylowy, metanol i etanol.

W przypadku oparzeń termicznych należy rozebrać poparzonego w celu odstąpienia części oparzonych. Z poparzonych palców należy koniecznie zdjąć obrączki lub pierścionki. W razie rozległych oparzeń lub zerwania pęcherzy, natychmiast wezwać lekarza. Osobę płonącą w razie braku natrysku przewrócić i zdusić na niej ogień kocem przeciwpożarowym – nie wolno pozwolić płonącemu biegać – natychmiast wezwać lekarza.

Materiały palne

Podstawą podziału cieczy na klasy niebezpieczeństwa jest tzw. punkt zapłonu (temperatura, w której stężenie par nad cieczą jest na tyle duże, że może nastąpić ich zapalenie):

- I klasa niebezpieczeństwa – obejmuje ciecze, których punkt zapłonu znajduje się poniżej 20 °C. Do tej klasy należą m.in. aceton, benzen, etanol, eter dietylowy, metanol, octan etylu, heksan.
- II klasa niebezpieczeństwa – obejmuje substancje, których punkt zapłonu mieści się w przedziale temperatur 21–50 °C. Do grupy tej należą m.in. benzyna, kwas octowy, octan amylu.
- III klasa niebezpieczeństwa – obejmuje związki, których punkt zapłonu mieści się w przedziale 51–100 °C. Do grupy tej należy np. kwas mrówkowy.

Zagrożenie pożarowe

Do gaszenia pożaru w laboratorium chemicznym służą: woda, koce szklane oraz gaśnice. W przypadku pożaru należy:

- zachować spokój
- wyłączyć wszelkie urządzenia elektryczne
- odciąć dopływ gazu
- ugasić pożar dostępnym sprzętem gaśniczym
- usunąć materiały łatwopalne
- zaalarmować odpowiednie osoby/służby ratownicze
- udzielić pierwszej pomocy poszkodowanym, a w razie konieczności wezwać pogotowie ratunkowe

Środki gaśnicze

Woda jest substancją niepalną, wsiąka w palące się obiekty, chłodząc je i odbierając im ciepło; para wodna powstająca w czasie zetknięcia z gorącym przedmiotem hamuje spalanie. Woda jest dość uniwersalnym środkiem gaśniczym, jednak nie wolno jej używać do gaszenia:

- instalacji elektrycznych pod napięciem
- płynów łatwopalnych lżejszych od wody, gdyż opadnie ona na dno, a substancje palące się mogą rozprysnąć się dokoła
- metali aktywnych (sodu, potasu, itp.), karbidu
- wapna palonego, które w kontakcie, z wodą zwiększa swoją temperaturę

- substancji palących się w postaci żaru, ponieważ woda rozrzuca płonące drobiny
- cennych przedmiotów – woda przyspieszy ich zniszczenie (np. książki w bibliotece)

Piasek odcina dostęp tlenu, zmniejsza powierzchniowo temperaturę palącego się obiektu i zapobiega się jego rozpryskiwaniu. Niewolono go stosować do maszyn, cennej aparatury precyzyjnej czy cieczy w zbiornikach łatwopalnych.

Do gaszenia pożarów w laboratorium służą specjalne **gaśnice**. W żadnym jednak wypadku nie wolno kierować gaśnic na osoby, na których pali się ubranie. Taki płomień gasi się odpowiednim kocem, lub – ewentualnie – wodą. Gaśnice można podzielić na:

- Pianowe (H_2SO_4 , środek pianotwórczy, woda) – służą do gaszenia rzeczy takich, jak płonące drewno, papier lub tektura, lecz nie są wskazane do gaszenia pożaru urządzeń elektrycznych ani palnych płynów. Nie wolno nimi gasić urządzeń elektrycznych pod napięciem!
- Śniegowe – środkiem gaśniczym jest CO_2 . Można nimi gasić prawie wszystko poza płonącym ubranie na ludziach ze względu na możliwość oparzenia. Gaśnice CO_2 są najskuteczniejsze w gaszeniu pożarów płynów palnych i urządzeń elektrycznych. Gaz szybko wyparowuje i dlatego są skuteczne na odległościach 1,0–2,5 m. Ponieważ trzeba się liczyć z możliwością ponownego zapłonu, gaśnicę CO_2 należy stosować jeszcze przez dłuższą chwilę po zgaśnięciu płomieni. Należy pamiętać, że gaśnice śniegowe trzyma się za uchwyt dyszy i specjalną część na części cylindrycznej. Skroplony w niej gaśniczy CO_2 wydostając się na zewnątrz oziębia się do $-80^\circ C$ i szybko może odmrozić ręce. Podczas użycia gaśnice trzyma się w pozycji pionowej.
- Proszkowe – w gaśnicach proszkowych dotychczas najczęściej spotykane były węglan sodu, węglan potasu, lub – obecnie coraz częściej – fosforan amonu. Związek zaczyna się rozkładać w temperaturze $70^\circ C$, uwalniając CO_2 , który wraz z izolacją pod postacią proszku, tłumi ogień. Większość gaśnic proszkowych jest uniwersalna, czyli nadaje się do gaszenia różnych pożarów (za wyjątkiem urządzeń precyzyjnych). Są one zazwyczaj czerwone, wyposażone w manometr, a większe modele posiadają wąż z końcówką do kierowania środka gaśniczego na ogień.
- Halonowe – można nimi gasić większość pożarów. Gaśnice te zawierają gaz, który przerywa reakcję chemiczną utleniania materiałów palnych. Ten typ gaśnic stosuje się często do ochrony kosztownego sprzętu elektrycznego. Po zastosowaniu nie zostawiają zanieczyszczeń, za wyjątkiem wilgoci, dlatego też obecnie są wypierane przez gaśnice CO_2 . Gaśnice halonowe mają ograniczony zasięg: 1,2–1,8 m. Halon należy stosować na podstawę ognia, nawet po zniknięciu płomieni.
- Koc gaśniczy – wykonany z tkaniny niepalnej o powierzchni ok. $2 m^2$. Kocem okrywamy źródło ognia, a obrzeża dokładnie dociskamy do podłoża, dzięki czemu ograniczamy dostęp tlenu do palącego się materiału.

Miejsca, w których znajdują się gaśnice oznaczone są specjalnym znakiem:



2.2 Oparzenia chemiczne

Wiele odczynników nieorganicznych stosowanych w laboratorium odznacza się dużą reaktywnością i tzw. właściwościami „żrącymi”. Mogą one wywołać poważne uszkodzenia, gdy w skutek rozpylenia lub rozpryskania zetkną się ze skórą lub też gdy są wdychane w postaci par, pyłu lub cieczy. Ponadto często po zmieszaniu z innymi substancjami, w tym również wodą, wydzielają się znaczne ilości ciepła, co prowadzi do rozpryskania mieszanin. Z tego też względu należy nosić odzież ochronną, także zabezpieczać oczy. Gdy żrąca ciecz lub ciało stałe padnie na skórę, trzeba natychmiast umyć ją wielokrotnie wodą (w przypadku prysnięcia w oczy liczy się dostownie każda sekunda!) Równocześnie rozlaną, żrącą ciecz trzeba bezzwłocznie zlikwidować.

Szczególną ostrożność należy zachować w przypadku pracy z:

- Mocnymi kwasami – podczas mieszania kwasu siarkowego z wodą, kwas należy wlewać do zimnej wody cienkim strumieniem, aby zapobiec pryskaniu i rozpylaniu się kwasu.
- Mocnymi zasadami – przy ich zetknięciu z wodą wydzielają się ciepło. Zasady działają ponadto silnie żrąco na skórę, a zwłaszcza na tkankę rogówki oka.

W razie dostania się substancji żrących do oka (kwasów, ługów itp) należy, nie bacząc na zmożenie ubrania, rozdzielić kciukiem i palcem wskazującym powieki i przepłukać oko dużą ilością czystej, letniej wody, zaś uszkodzonego skierować natychmiast do lekarza okulisty.

2.3 Zatrucia

Wiele związków stosowanych w laboratoriach chemicznych ma właściwości trujące. Do związków chemicznych o wyraźnych właściwościach trujących znajdujących się w pracowni należą m.in. związki arsenu, rtęci, kadmu, baru, ołowiu, siarkowodoru, cyjanki. Słynne jest stwierdzenie Paracelsusa, że „wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną, bo tylko dawka czyni trucizną”. Każdą substancją można się otruć przy dość wysokiej dawce i żadna substancja nie jest trująca, o ile zażyta dawka jest odpowiednio mała. Doskonale ilustruje to przykład soli kuchennej, której nikt nie uważa za truciznę, gdyż jest składnikiem pożywienia, spożywanym w ilościach około 15 g dziennie. Chlorkiem sodu można się jednak otruć, a śmiertelna dawka dla dorosłego człowieka wynosi około 200 g.

W trakcie pracy w laboratorium chemicznym substancje mogą przedostać się do organizmu w następujący sposób:

- Ustnie (do przewodu pokarmowego).
Jest to możliwe wskutek przypadkowego przedostania się zanieczyszczenia do pokarmu, czy napoju, bądź też w wyniku niewłaściwego posłużenia się pipetą. Z tego też względu spożywanie pokarmów w trakcie pracy jest zabronione, zaś student opuszczając laboratorium (szczególnie przed przystąpieniem do posiłku) powinien bardzo starannie umyć ręce.
- Poprzez drogi oddechowe (wprowadzenie do płuc).
Jest to powszechny sposób przenikania do organizmu substancji toksycznych, wchłanianych w postaci gazów, par, pyłów i drobno rozpylonych cieczy. Z tego względu czynności

z takimi odczynnikami należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Niektóre gazy działają drażniąco na błony śluzowe, wywołują silne bóle oczu, łzawienie, silny suchy kaszel napadowy, zapalenie skóry itp. Poszkodowanego należy usunąć z zanieczyszczonej atmosfery, chronić przed utratą ciepła, zapętnić całkowity spokój i bezruch – wezwać szybko lekarza.

- Bezpośrednio przez skórę (wprowadzenie do krwiobiegu). Jest to również powszechny sposób przenikania do organizmu substancji toksycznych, zarówno cieczy, ciał stałych jak i gazów. Poza noszeniem białego fartucha, niebezpieczeństwo to można zmniejszyć stosując rękawice ochronne. Niezbędna jest oczywiście czystość i uwaga podczas wykonywania pracy. W przypadku obłania cieczą żrącą, należy zdjąć odzież, skórę zmyć obficie wodą i założyć jałowy opatrunek. W przypadku obłania kwasami zdjąć oblaną odzież, a skórę przez co najmniej 15 minut przemywać wodą.

2.4 Skaleczenia

Niebezpieczeństwo stwarza sama aparatura szklana. Jest ona z natury krucha, zaś uszkodzona może powodować skaleczenia. W przypadku skaleczenia szkłem należy najpierw sprawdzić, czy w ranie nie tkwią jego kawałki. Rany nie należy dotykać palcami, nie należy usuwać z niej skrzepów krwi ani ciał obcych i nie kłaść na ranę bezpośrednio waty czy ligniny. W przypadku skomplikowanych skaleczeń, należy udać się do lekarza. Przy głębokich zacięciach związanych z silnym krwotokiem należy zatamować krew przez ucisk tętnicy powyżej miejsca zranienia i natychmiast wezwać lekarza.

Rozdział 3

Podstawowy sprzęt laboratoryjny

Większość z operacji chemicznych w pracowni Katedry Chemii Nieorganicznej przeprowadza się w naczyniach szklanych. Ich niewątpliwą zaletą jest możliwość obserwacji przebiegu reakcji. Należy zwrócić uwagę, aby szkło z którym pracujemy nie miało wad (pęknięć, obtłuczeń) i było czyste. Do podstawowego szklanego sprzętu laboratoryjnego zaliczamy:

- Probówki – służą do przeprowadzania reakcji w niedużej skali. Nie należy ich wypełniać odczynnikami do pełna (optimum to $\frac{1}{3}$ wysokości), zwłaszcza jeżeli zamierzamy ogrzewać ich zawartość. Można bezpośrednio ogrzewać je nad płomieniem palnika, pamiętając o użyciu drewnianej łąpy.
- Zlewki – służą do sporządzania roztworów, ogrzewania pod ciśnieniem atmosferycznym, załączenia oraz prowadzenia reakcji chemicznych. Można je wykorzystać do wstępnego, orientacyjnego mierzenia objętości cieczy. Należy pamiętać, aby nie wypełniać ich do pełna substancjami chemicznymi, co zapobiegnie wypryskiwaniu cieczy. Optymalny poziom napełnienia to $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ objętości. Maksymalny zalecany poziom to $\frac{3}{4}$ wysokości. Zlewki nie należy ogrzewać bezpośrednio na otwartym ogniu. Należy zastosować specjalne siatki i statywy.
- Kolby – płaskodenne mają zastosowanie analogiczne jak zlewki. Są często stosowane w analizie miareczkowej.
- Lejki – służą do nalewania, przelewania oraz sączenia. Lejków nie kładziemy na stole „poziomo”. Odkładając go stawiamy na szerszej części, lub umieszczamy w statywie. Lejki analityczne charakteryzują się długą nóżką. Podczas sączenia w nóżce powinien występować ciągły słup cieczy.
- Szkiełka zegarkowe – służą do wykonywania drobnych reakcji, którym towarzyszy zmiana barwy lub wydzielanie gazów.
- Szalki Petriego – pierwotnie naczynie do hodowli mikroorganizmów, obecnie ogólnego przeznaczenia laboratoryjnego.
- Krystalizatory – służą do przechowywania i krystalizacji substancji.
- Naczynia miarowe (ogólnie) – mają kreskę lub podziałkę informującą o odmierzanej objętości. Służą do przygotowania roztworów o określonym stężeniu lub objętości.

- Cylindry miarowe – służą do odmierzenia określonej objętości cieczy (średnia dokładność).
- Biurety – służą do dozowania titranta podczas miareczkowania. Rozróżniamy biurety proste oraz z automatycznym napełnieniem do punktu zerowego.
- Butelki – służą do przechowywania cieczy i substancji stałych. Mogą być zamykane przy użyciu korka szlifowanego lub zakrętki plastikowej. Ciecze stężone przechowuje się zwykle w naczyniach zawierających dodatkowo poza szlifowanym korkiem również kołpak. W przypadku zasad stosuje się korki plastikowe lub gumowe. W przypadku roztworów wrażliwych na światło, stosuje się butelki wykonane z ciemnego szkła oranżowego (np. AgNO_3 , KMnO_4).
- Butelki z wkraplaczami – zwykle stosowane są do dozowania cieczy po kropli.
- Bagietki – służą do mieszania, wlewania po nich sączonej mieszaniny na sączek, pobrania kropli roztworu w celu sprawdzenia jego odczynu.

Elementy wykonane z porcelany charakteryzują się lepszymi właściwościami termicznymi, dzięki czemu zwykle możliwe jest ich bezpośrednie ogrzewanie w płomieniu palnika. Sprzęt porcelanowy pokrywa się glazurą w celu zmniejszenia porowatości.

- Parownice, tygle – służą do ogrzewania, prażenia osadów, odparowywania roztworów do sucha, stapiania substancji.
- Trójkąt kaolinowy – służy do ogrzewania naczyń, spalania i prażenia osadów oraz stapiania substancji.
- Moździerz z tłuczkiem – służy do rozdrabniania (proszkowania) substancji stałych, do rozcierania substancji.
- Płytki z wgłębieniami – stosowane są w jakościowej analizie kroplowej.
- Łopatki i łyżeczki ceramiczne – wykorzystywane są do pobierania substancji stałych.

Wśród znajdującego się w laboratorium wyposażenia spotkać można elementy wykonane z metalu.

- Palniki gazowe – służą do ogrzewania szkła laboratoryjnego i uzyskiwania wysokich temperatur (powyżej 1000°C). Najczęściej spotykanymi typami są palniki Bunsena, Teclu i Mekera, które różnią się sposobem regulacji dopływu gazu i zostały opisane w dalszej części opracowania. Każdorazowo przed użyciem należy sprawdzić jakość stosowanych węży z tworzywa sztucznego zbrojonych metalową siatką.
- Trójnóg – stanowi statyw wykorzystywany podczas ogrzewania naczyń laboratoryjnych zawierających substancje chemiczne.
- Siatka lub płytka metalowa – umieszczana jest na trójnogu. Umieszcza się na niej ogrzewane naczynia.
- Uchwyty (łapy) metalowe – służą do chwytania gorących przedmiotów (zlewki, tygli i parownic).
- Szpatułki – służą do nabierania substancji stałych.

W laboratorium znajdują się również przedmioty wykonane z drewna. Przy ich użytkowaniu należy zwrócić szczególną uwagę, aby nie były one pozostawiane na dłużej w pobliżu otwartych źródeł ognia, co może powodować ich spalanie (zniszczenie). Nie należy ich również pozostawiać na dłużej w wodzie.

- Statywy do sączenia – zawierają zazwyczaj kilka miejsc, w których można umiejscowić lejki. Ich istotną cechą jest możliwość regulacji wysokości platformy z lejkiem względem podstawy. Po dokonaniu takiej regulacji należy pamiętać aby zablokować położenie górnej platformy.
- Łapy drewniane – służą do ogrzewania probówek z zawartością.

Rozdział 4

Ćwiczenie 1. Podstawowe czynności laboratoryjne

Celem ćwiczenia jest zaznajomienie studentów z podstawowymi technikami laboratoryjnymi stosowanymi m.in. podczas analizy jakościowej.

4.1 Wstęp teoretyczny

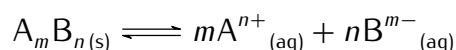
Do często wykonywanych czynności w laboratorium chemicznym należą m.in.: wytrącanie i roztwarzanie osadów, oddzielanie osadów od roztworu, ich przemywanie i rekrystalizacja oraz ogrzewanie roztworów i mieszanin.

Strącanie osadów

Strącanie osadów jest ważnym procesem pomocnym przy rozdzielaniu substancji. Wytrącanie osadu polega na wydzieleniu trudno rozpuszczalnego związku, np. typu $AB_{(s)}$, podczas dodawania do jednego roztworu zawierającego jon A drugiego roztworu zawierającego jon B (tzw. odczynnik strącający). Aby wytrącenie osadu było możliwe, iloczyn stężenia reagujących jonów musi być większy, niż wynika to z iloczynu rozpuszczalności powstającego związku. Otrzymany osad powinien być trudno rozpuszczalny, czysty i w odpowiedniej postaci, która ułatwi jego oddzielenie od roztworu.

W roztworze nasyconym stężenie substancji rozpuszczonej jest maksymalne. Wartość tego stężenia nazywa się **rozpuszczalnością** S_o (wyrażaną zwykle w mol/dm^3 lub $\text{g/100 g H}_2\text{O}$). Ponadto w roztworze takim ustala się stan równowagi dynamicznej – w jednostce czasu taka sama ilość jonów przechodzi z fazy stałej do roztworu (proces rozpuszczania), co osadza się z roztworu na powierzchni fazy stałej (proces wytrącania).

Rozpatrzmy reakcję zachodzącą w roztworze nasyconym:



Iloczyn rozpuszczalności K_{sp} danej soli to iloczyn stężeń molowych jonów występujących w roztworze nasyconym podniesionych do potęg będących współczynnikami stechiometrycznymi w równaniu dysocjacji tej soli. W naszym przypadku:

$$K_{sp} = [A]^m \cdot [B]^n$$

Znając iloczyn rozpuszczalności możemy obliczyć rozpuszczalność i *vice versa*. W naszym przypadku:

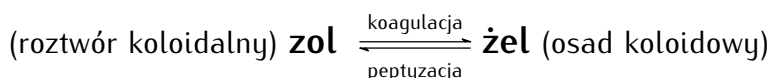
$$K_{sp} = (m \cdot S_o)^m \cdot (n \cdot S_o)^n = m^m n^n S_o^{m+n}$$

W zależności od właściwości osadów można podzielić je według następującego schematu:

- krystaliczne
 - drobnokrystaliczne
 - grubokrystaliczne
- koloidalne
 - serowate
 - galaretowate
 - kłaczkowate
 - bezpostaciowe

Osad krystaliczny jest to osad złożony z cząstek o uporządkowanej budowie sieciowej, tworzący podczas rozpuszczania na ogół roztwory rzeczywiste (tj. takie, w których substancja rozpuszczona występuje w postaci pojedynczych atomów, jonów lub cząsteczek mniejszych od 1 nm).

Osad koloidalny złożony jest z cząstek o nieuporządkowanej budowie sieciowej, tworzący podczas rozpuszczania na ogół roztwory koloidalne (galaretowate). Roztwór koloidalny (zól) zawiera cząstki o rozmiarach 1–200 nm. W roztworze koloidalnym substancja rozpuszczona znajduje się w stanie rozproszenia koloidalnego. Jeżeli cząstki substancji rozproszonej w roztworze są większe od 200 nm, to układ taki nazywamy zawiesiną. Podstawowymi procesami związanymi z osadami koloidowymi, mającymi praktyczne znaczenie w analityce chemicznej, są: koagulacja i peptyzacja. Zależność między tymi procesami można przedstawić schematycznie:



Zole ze względu na wielkość cząstek składników przechodzą przez pory filtrów, co jest ich wadą z punktu widzenia analizy chemicznej. Z roztworów koloidalnych można wydzielić większe agregaty (skupiska) cząstek zwane żelami. Żele stanowią wówczas zawiesinę o cząstkach większych, które łatwiej pod wpływem sił grawitacyjnych osadzają się (ulegają sedymentacji) na dnie naczynia. Proces powstawania żelu nosi nazwę koagulacji.

Aby uzyskać w tym wypadku osad w najlepszej postaci, nadający się do szybkiego oddzielenia od roztworu i odmycia od zanieczyszczeń, należy przestrzegać następujących zasad przy wytrącaniu:

- odczynnik strącający należy dodawać powoli przy jednoczesnym mieszaniu
- wytrącanie osadu powinno odbywać się w podwyższonej temperaturze
- badany roztwór i dodawany odczynnik powinny być w miarę możliwości roztworami rozcieńczonymi

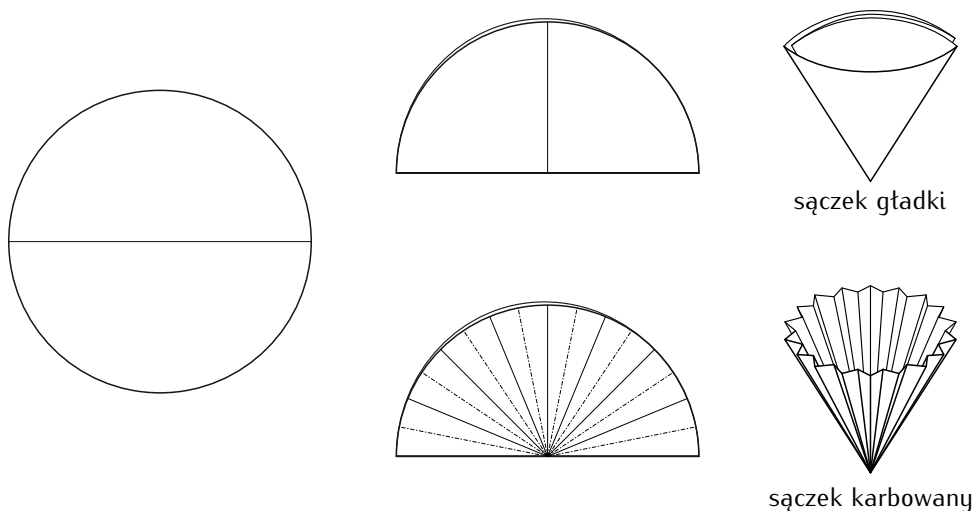
W praktyce laboratoryjnej operację wytrącania osadu można zakończyć dopiero wtedy gdy sprawdzimy **całkowitość wytrącenia**. W tym celu do przesącza dodaje się niewielką ilość odczynnika strącającego i obserwuje czy nie wytrąca się osad. Jeśli osad nadal się wtrąca należy dodać więcej odczynnika strącającego i powtórzyć sączenie przez ten sam sączek (z osadem).

Oddzielanie osadów

W zależności od tego jaki rodzaj osadu został wytrącony i do jakich celów chcemy go wykorzystać, stosujemy odpowiednią metodę oddzielania: dekantację, sączenie albo wirowanie.

Dekantacja polega na zlewaniu cieczy znad osadu, stosuje się jedynie w wypadku osadów gruboziarnistych, ciężkich, łatwo opadających na dno naczynia.

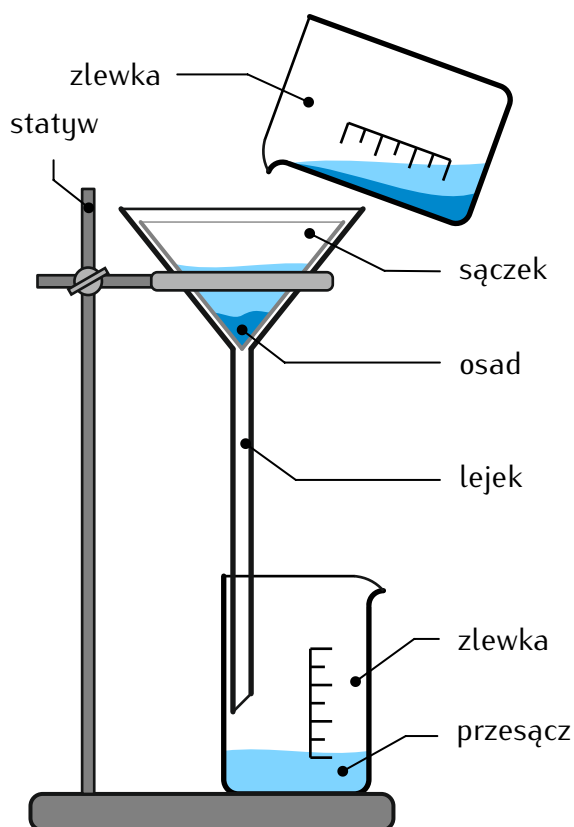
Sączenie polega na przepuszczeniu (przefiltrowaniu) mieszaniny przez ciało porowate (bibuła filtracyjna, spiek) o wielkości porów odpowiednio dobranych do charakteru osadu. Oddzielanie osadu przez sączenie przeprowadzamy wtedy gdy osad lub roztwór wykorzystywany jest następnie w celach analitycznych. Wyróżnia się dwa podstawowe typy składania sączka:



Sączki karbowane wykorzystuje się zwykle, gdy rozpuszczalnik jest związkami organicznymi. Do sączenia roztworów wodnych na leju analitycznym korzysta się z sączków gładkich. W zależności od wielkości porów bibuły, z której został wykonany sączek wyróżniamy:

- sączki „twarde” o najmniejszych porach (do osadów drobnokrystalicznych)
- sączki „średnie” (do osadów grubokrystalicznych)
- sączki „miękkie” o największych porach (do osadów koloidalnych)

Typowy zestaw do sączenia składa się on ze szklanego lejka analitycznego umieszczonego w kółku metalowym lub statywie do sączenia i zlewki podstawionej pod wyciek. Lejek z długą nóżką umożliwia szybsze sączenie. Nóżka lejka powinna dotykać ścianki zlewki aby zapobiec rozpryskiwaniu się kropli spadającej cieczy, jednocześnie nie powinna być zanurzona w roztworze.



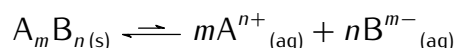
W lejku umieszcza się sącdek gładki o odpowiedniej wielkości (aby nie wystawał poza górną krawędź lejka) i twarżości i przemywa wodą destylowaną tak, by ściśle przylegał do ścianek lejka. Aby wytrącony osad mógł być wykorzystany w celach analitycznych, musi zostać przemyty w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczających go jonów.

Przemywanie osadów ma na celu usunięcie zanieczyszczeń pozostałych po sączeniu na drodze adsorpcji. Osad przemywa się małymi porcjami roztworu przemywającego pozwalając każdorazowo cieczy na całkowite przesączenie się przez osad przed dodaniem następnej porcji. Po kilkakrotnym przemyciu osadu przystępuje się do sprawdzenia, czy przemycie jest dostateczne. W tym celu pobiera się kilka kropli z ostatniej porcji przesącza i przeprowadza odpowiednią reakcję, charakterystyczną dla danego jonu, który stanowił zanieczyszczenie osadu. Osady amorficzne należy zwykle przemywać więcej razy aniżeli krystaliczne.

Roztworzenie osadów

Roztworzenie osadów jest procesem przeciwnym do ich wytrącania. W laboratorium chemicznym jako rozpuszczalniki stosuje się przede wszystkim wodę i roztwory wodne innych substancji np. roztwory kwasów i zasad. Często zamiast słowa „roztwarzanie” (zwyczajowo) używa się słowa „rozpuszczanie”, chociaż jest to określenie prawidłowo użyte tylko w przypadku czysto fizycznego procesu przeprowadzania substancji stałej do roztworu. Jeżeli substancja przechodzi z fazy stałej do roztworu w wyniku reakcji chemicznej, to jest to proces roztwarzania. Mówimy więc o rozpuszczaniu cukru, czy soli kuchennej w wodzie, ale o roztwarzaniu wodorotlenku żelaza w kwasie solnym, czy miedzi w kwasie azotowym(V).

Podczas procesów roztwarzania osadów często wykorzystuje się działanie reguły przekory Le Chateliera–Brauna, według której układ znajdujący się w stanie równowagi, na który działa jakiś bodziec, odpowiada w taki sposób, aby mu przeciwdziałać. Nawet najtrudniej rozpuszczalne osady są w pewnym stopniu rozpuszczone i zdysocjowane:



Równowaga ta w normalnych warunkach jest niemalże całkowicie przesunięta w lewo. Może jednak zostać zakłócona przez reakcję dodatkowego odczynnika z obecnymi w roztworze jonami, co powoduje usunięcie ich ze środowiska reakcji. W ten sposób może nastąpić roztworzenie osadu na skutek zachodzących reakcji, np. kompleksowania, redoks, czy też tworzenia dobrze rozpuszczalnych, lecz słabo zdysocjowanych związków lub jonów.

Krystalizacja

Kryształ to ciało stałe, które zbudowane jest z regularnie rozmieszczonych w jego wnętrzu atomów, jonów lub cząsteczek. Kryształy cechuje duża czystość chemiczna i dlatego proces krystalizacji jest powszechnie stosowany do oczyszczania substancji. Wzrost kryształu odbywa się poprzez krystalizację. Proces ten może następować na kilka sposobów:

- krystalizacja ze stopu (krzepnięcie), np. stopionej cyny
- krystalizacja z fazy gazowej (resublimacja), np. oparów jodu
- krystalizacja z roztworu, np. soli z wody
- krystalizacja w stanie stałym, np. krystalizacja szkła

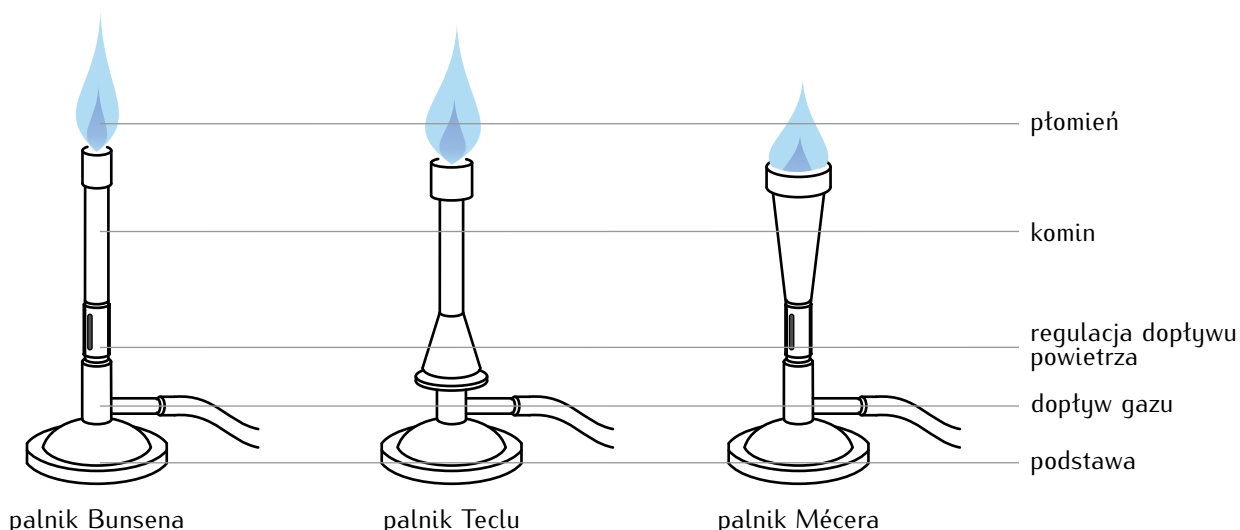
Ogrzewanie

Ogrzewanie jest jedną z podstawowych czynności laboratoryjnych. Stosuje się je w celu dostarczenia energii do układu, co umożliwia lub ułatwia zachodzenie procesów chemicznych. Główne sposoby ogrzewania to:

- ogrzewanie z użyciem palników (gazowych, spirytusowych, naftowych)
- ogrzewanie elektryczne (m.in. z użyciem płaszczy grzejnych)
- ogrzewanie z wykorzystaniem łaźni wodnych i olejowych

Palniki gazowe

W pracowni studenckiej Katedry Chemii Nieorganicznej stosuje się palniki gazowe. W przypadku palników Bunsena doptyw powietrza reguluje się za pomocą zamocowanego na dyszy przekręcanego pierścienia (kotnierza) z dwoma otworami, co umożliwia regulację szybkości zasysania powietrza, i co za tym idzie temperaturę płomienia. W przypadku palnika Teclu doptyw powietrza reguluje się przekręcając krążek osadzony na gwintowanej dyszy. Powoduje to jego podniesienie lub opuszczenie, co zmniejsza lub zwiększa przepływ powietrza. Dzięki tak zmodyfikowanej względem palnika Bunsena regulacji doptywu powietrza do kominka, maksymalna temperatura płomienia wynosi ok. 1500 °C. W celu uzyskania jeszcze wyższej temperatury stosuje się palnik Mécera. Jest to zmodyfikowana odmiana palnika Bunsena wykorzystywana głównie do prażenia próbek w analizie wagowej. Palnik ten różni się od typowego palnika Bunsena szerokim wylotem dyszy, u szczytu której zamocowana jest siatka powodująca rozbitcie płomienia na szereg drobnych płomyków, które palą się bardziej równomiernie, dzięki czemu można uzyskać nie tylko większą powierzchnię ogrzewania, ale i temperaturę do ok. 1700 °C.



Zasady pracy z palnikiem

W celu zapalenia palnika należy upewnić się, czy główny zawór odcinający gaz jest otwarty. Następnie należy zapalić zapałkę (zapalniczkę) i otworzyć zawór doprowadzający gaz do palnika.

Ćwiczenie 1. Podstawowe czynności laboratoryjne

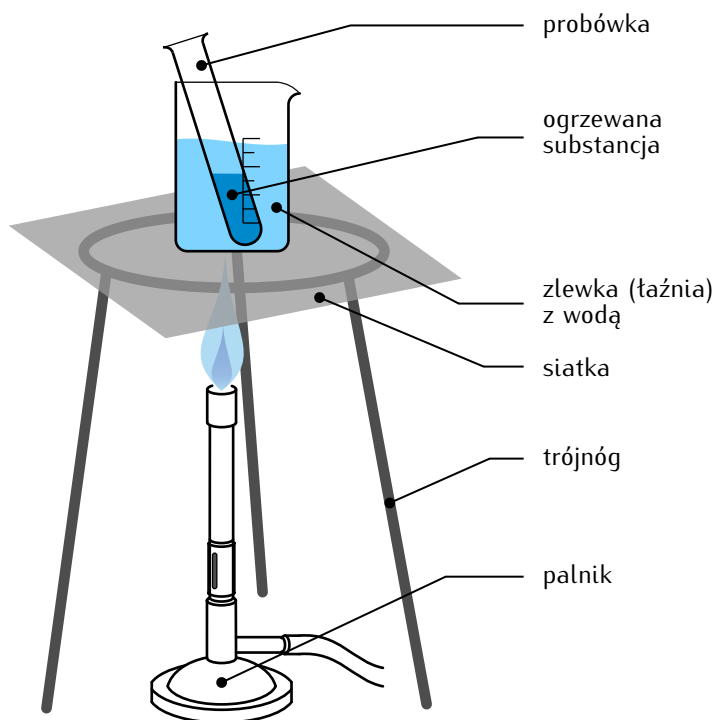
Gaz zapala się dopiero po chwili gdy wyparte zostanie powietrze z komina palnika. Zapałkę należy wprowadzać w strumień gazu „od dołu”, aby strumień gazu nie zgasił ognia. W sytuacji gdy płomień „przeskoczy” do wnętrza palnika należy odciąć dopływ gazu, odczekać chwilę i ponownie zapalić.

W przypadku braku instalacji gazowej w laboratorium można się również spotkać z palnikami w postaci butli, do której dołączony jest palnik. Przy jego użytkowaniu obowiązują omówione powyżej zasady. Istnieje również możliwość stosowania palnika spirytusowego. Należy jednak pamiętać, że nie umożliwia on uzyskania tak wysokiej temperatury płomienia, jak w przypadku palników gazowych. Palnik taki napętnia się spirytusem, obcina równo knot, a następnie zapala. Palnika takiego nie należy odpalać od innego źródła ognia, jak również nie uzupełnia się medium opałowym palącej się lampki. W celu zgaszenia płomienia należy nakryć go kapturkiem. W trakcie przechowywania palnik powinien być szczelnie zamknięty, aby ograniczyć parowanie spirytusu.

Ogrzewanie za pomocą łaźni grzewczej

Łaźnia to sprzęt laboratoryjny wypełniony odpowiednim medium pośredniczącym w ogrzewaniu lub chłodzeniu naczyń laboratoryjnych (wraz z ich zawartością).

W przypadku łaźni grzewczej medium jest ogrzewane zewnętrznym źródłem ciepła w celu przekazywania tego ciepła do ogrzewanego naczynia. Do zalet tego typu ogrzewania należy zapewnienie równomiernego przepływu ciepła w skali całej powierzchni naczynia, co zwykle zwiększa wydajność i przyspiesza prowadzenie procesu. Znajomość temperatury pracy danego medium stosowanego w łaźni umożliwia taki jego dobór, aby zabezpieczyć naczynie przed przegrzaniem. Do mediów najczęściej stosowanych w laboratorium należą woda oraz oleje.



- Łaźnia wodna – umożliwia ogrzewanie naczynia laboratoryjnego wodą podgrzewaną za pomocą zewnętrznego źródła ciepła do temperatury ok. 100 °C.
- Łaźnia olejowa – umożliwia ogrzewanie do temperatury wrzenia odpowiednio dobranego oleju – mineralnego (do ok. 160 °C) lub silikonowego (do 250 °C)

Do chłodzenia wykorzystuje się zwykle łaźnię lodową. W tym wypadku w dużym naczyniu (np. krystalizatorze lub misce) umieszcza się lód z niewielką ilością wody i w tej mieszaninie zanurza się naczynie z chłodzoną substancją. Łaźnia taka pozwala na ochłodzenie zawartości naczynia do 0 °C. Dodatek soli pozwala na obniżenie tej temperatury: w przypadku chlorku sodu do –20 °C, a w przypadku chlorku wapnia nawet do –50 °C.

4.2 Część eksperymentalna

Pracę doświadczalną należy rozpocząć od ubrania odzieży ochronnej (fartuch, okulary) i umycia zestawów laboratoryjnych. Zlewki, probówki i lejki należy umyć pod bieżącą wodą używając detergentu, a na koniec optukać wodą destylowaną.

W ogólności umytego szkła nie wyciera się, chyba, że należy na nim napisać coś przy pomocy flamastra – wtedy miejsce na napis należy osuszyć kawałkiem papieru.

Doświadczenie 1. Typy osadów

Przygotuj 4 probówki:

1. Do pierwszej probówki wlej kilka kropli roztworu chlorku baru BaCl_2 i uzupełnij do połowy objętości rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI) H_2SO_4 .
2. Do drugiej probówki wlej kilka kropli roztworu azotanu(V) bizmutu(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, a następnie uzupełnij rozcieńczonym roztworem amoniaku do połowy objętości.
3. Do trzeciej probówki wlej kilka kropli azotanu(V) srebra(I) AgNO_3 i uzupełnij rozcieńczonym roztworem kwasu solnego HCl do połowy objętości.
4. Do czwartej probówki wlej kilka kropli azotanu(V) żelaza(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i uzupełnij roztworem wodorotlenku sodu NaOH do połowy objętości.

Jakie są produkty przeprowadzonych przez reakcji? Jakiego typu są otrzymane osady? Uzupełnij tabelę w karcie ćwiczenia odpowiednimi opisami: krystaliczny, serowaty, galaretowaty, kłaczkowaty (uwaga: każdy z otrzymanych osadów będzie innego typu).

Doświadczenie 2. Strącanie i rekrytalizacja jodku ołowiu(II)

Do probówki nalej kilka kropli roztworu jodku potasu KI , a następnie dodaj taką samą ilość roztworu azotanu(V) ołowiu(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Obserwuj powstający osad jodku ołowiu(II) PbI_2 , uzupełnij równanie zachodzącej reakcji w karcie ćwiczenia.

Jodek ołowiu(II) jest trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, nieco lepiej rozpuszcza się w wodzie gorącej (ok. 0,46 g / 100 g wody w 100 °C).

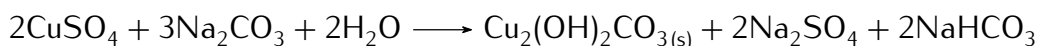
Rozpuść na gorąco wytrącony osad – w tym celu przygotuj łaźnię wodną. Umieść zlewkę z wodą (napętnioną do ok. $\frac{2}{3}$ objętości) na płytce do ogrzewania umieszczonej na trójnogu i ogrzewaj za pomocą palnika gazowego. W czystej probówce umieść **niewielką ilość** otrzymanego wcześniej osadu i uzupełnij wodą do $\frac{2}{3}$ objętości. Obserwuj zmiany.

Następnie przeprowadź krystalizację rozpuszczonego jodku ołowiu(II). W tym celu probówkę ochładzaj pod strumieniem zimnej bieżącej wody. Uważnie obserwuj zachodzące zmiany i opisz je w karcie ćwiczenia.

Przygotuj zestaw do sączenia i otrzymany osad oddziel od roztworu.

Doświadczenie 3. Strącanie i roztwarzanie osadu węglanu miedzi(II)

Do probówki nalej 1 cm³ siarczanu(VI) miedzi(II) CuSO₄. Następnie dodaj ok. 3 cm³ roztworu węglanu sodu Na₂CO₃. Obserwuj pojawienie się osadu zasadowego węglanu miedzi(II) Cu₂(OH)₂CO₃ zgodnie z równaniem:



Wytrącony osad oddziel poprzez sączenie. Uzyskane wyniki z doświadczenia 2 i 3 porównaj zapisując obserwacje w tabeli na karcie ćwiczenia.

Wytrącony osad przemyj wodą destylowaną i przenieś do czystej zlewki wraz z sączkiem. Roztwórz wytrącony osad w kwasie solnym HCl. Obserwuj zachodzące zmiany i opisz je w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 4. Strącanie osadów z roztworów soli trudno rozpuszczalnych

Przygotuj dwie probówki z 1 cm³ roztworu azotanu(V) ołowiu(II) Pb(NO₃)₂. Do pierwszej dolej 1 cm³ rozcieńczonego kwasu solnego HCl, a do drugiej 1 cm³ roztworu chromianu(VI) potasu K₂CrO₄. Oddziel obydwa osady od roztworów za pomocą sączenia i **przemyj dwukrotnie wodą destylowaną**. Następnie pod nóżkami lejków umieść czyste probówki, a do każdego z lejków wlej 1 cm³ gorącej wody destylowanej. Do obydwu przesączy dodaj kilka kropli roztworu jodku potasu KI. Wyciągnij wnioski dotyczące iloczynów rozpuszczalności soli ołowiu(II): PbCl₂, PbCrO₄ i PbI₂.

Doświadczenie 5. Strącanie osadów w zależności od stężenia reagentów

Przygotuj trzy probówki. Do każdej z nich dodaj po 1 cm³ roztworu azotanu(V) ołowiu(II) Pb(NO₃)₂. Do pierwszej nalej 1 cm³ wody, do drugiej 3 cm³, a do trzeciej 5 cm³. Następnie do każdej z probówek dodaj po 1 cm³ roztworu HCl i wymieszaj bagietką zawartość (**optukując każdorazowo bagietkę w wodzie destylowanej**). Zanonuj obserwacje i wnioski w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 6. Roztworzenie osadów – działanie reguły przekory

W probówce umieść 1 cm³ roztworu azotanu(V) kadmu Cd(NO₃)₂, a następnie dodaj podobną objętość roztworu siarkowodoru H₂S. Obserwuj zachodzące zmiany.

Następnie dodawaj porcjami krystaliczny chlorek sodu NaCl aż do roztworzenia osadu. Obecne w roztworze jony Cd²⁺ (nawet trudno rozpuszczalne osady są w roztworze w minimalnym stopniu zdysocjowane) są wiązane przez aniony Cl⁻ w dobrze rozpuszczalną sól kompleksową. Układ zachowuje się wówczas zgodnie z regułą przekory Le Chateriera-Brauna i „uzupełnia” ubytek związanego w formę kompleksu jonu Cd²⁺ poprzez roztworzenie kolejnej porcji osadu.

W drugiej probówce umieść 1 cm³ roztworu azotanu(V) bizmutu(III) Bi(NO₃)₃ i kilka kropli roztworu jodku potasu KI. Obserwuj zachodzące zmiany.

Następnie dodaj większą ilość roztworu jodku potasu KI (ok. 2 cm³). Jony I⁻ wiążąc jony Bi³⁺ w kompleks naruszają równowagę dysocjacji związku znajdującego się w postaci osadu, przez co ulega on roztworzeniu. Zatem układ ten również zachowuje się zgodnie z regułą przekory.

Zapisz równania zachodzących reakcji oraz towarzyszące im obserwacje w karcie ćwiczenia.

4.3 Zagadnienia teoretyczne

1. Jaki warunek musi być spełniony, aby wytrącił się osad?
2. Czym różni się proces roztwarzania od rozpuszczania?
3. O czym mówi reguła przekory Le Chateriera–Brauna?
4. Podaj po dwa przykłady osadów krystalicznych oraz koloidalnych.
5. Osady krystaliczne należy sączyć na sączku twardym czy miękkim?
6. Narysuj i opisz:
 - zestaw do sączenia
 - wodną łaźnię grzewczą
 - lodową łaźnię chłodzącą
 - palnik Bunsena, Teclu, Mécera
7. Wyjaśnij pojęcia:
 - sublimacja, resublimacja
 - iloczyn rozpuszczalności
 - koagulacja, peptyzacja
 - krystalizacja, rekrytalizacja
 - stężenie molowe, stężenie procentowe

4.4 Zadania obliczeniowe

1. Jakie jest stężenie molowe roztworu powstałego w wyniku rozpuszczenia 20 g siarczanu(VI) potasu K_2SO_4 w 250 ml wody?
2. Oblicz stężenie procentowe roztworu, który otrzymano rozpuszczając 10 g chlorku sodu NaCl w 40 g wody.
3. Oblicz stężenie procentowe roztworu powstałego w wyniku roztworzenia 20 g sodu Na w $0,5 \text{ dm}^3$ wody.
4. Ile wody należy użyć, aby z 50 g czystego kwasu cytrynowego $C_3H_4OH(COOH)_3$ otrzymać roztwór o stężeniu 10%?
5. Iloczyn rozpuszczalności fluorku magnezu MgF_2 wynosi $K_{sp} = 3,7 \cdot 10^{-8}$. Oblicz rozpuszczalność tej soli w wodzie (w mol/dm^3).
6. Rozpuszczalność węglanu litu Li_2CO_3 w wodzie wynosi $S_0 = 0,184 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz iloczyn rozpuszczalności tej soli.

4.5 Karta ćwiczenia

Imiona i nazwiska osób w grupie:

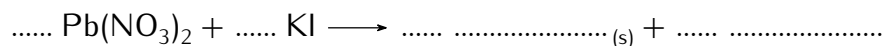
Doświadczenie 1. Typy osadów

Uzupełnij tabelę. Jako typ osadu wpisz: krystaliczny, serowaty, galaretowaty, kłaczkowaty (każdy typ występuje tylko jeden raz).

Nr próbówki	Wzór osadu	Typ osadu	Kolor osadu
1
2
3
4

Doświadczenie 2. Strącanie i rekrytalizacja jodku ołowiu(II)

Dokończ i zbilansuj równanie zachodzącej reakcji.



Opisz zwięźle, w jaki sposób zachowuje się jodek ołowiu(II) podczas ogrzewania i oziębiania w wodzie. Opisz pokrój kryształów przed i po rekrytalizacji.

Odpowiedź:

Doświadczenie 3. Strącanie i roztwarzanie osadu węglanu miedzi(II)

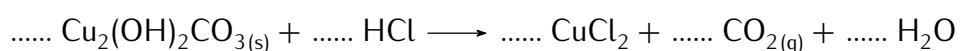
Uzupełnij tabelę porównując osady wytrącone w doświadczeniu 2 i 3.

Nr doświadczenia	Wzór osadu	Typ osadu	Kolor osadu
2
3

Opisz łatwość sączenia osadów z ćwiczenia 2 i 3, wyciągnij wnioski.

Odpowiedź:

Uzgodnij równanie zachodzącej reakcji:



Opisz przebieg reakcji roztwarzania zasadowego węgla miedzi(II) w kwasie solnym.

Odpowiedź:

Doświadczenie 4. Strącanie osadów z roztworów soli trudno rozpuszczalnych

Wypełnij tabelę:

Nr probówki	Wzór osadu	Obserwacje po dodaniu KI do przesączu
1	PbCl ₂
2	PbCrO ₄

Wyjaśnij poczynione obserwacje i uszereguj następujące sole według rosnącego iloczynu rozpuszczalności: PbCl₂, PbCrO₄ i PbI₂.

Odpowiedź:

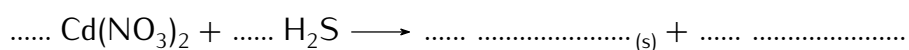
Doświadczenie 5. Strącanie osadów w zależności od stężenia reagentów

W której z probówek wytrącił się osad? Podaj wyjaśnienie.

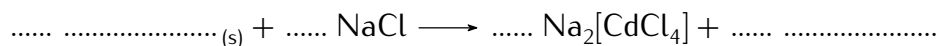
Odpowiedź:

Doświadczenie 6. Roztworzenie osadów – działanie reguły przekory

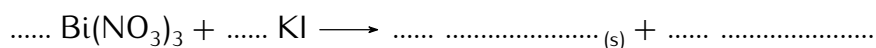
Uzupełnij poniższe równania przeprowadzonych reakcji i zapisz obserwacje:



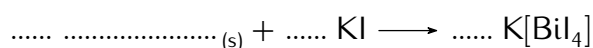
Obserwacje:



Obserwacje:



Obserwacje:



Obserwacje:

Rozdział 5

Ćwiczenie 2. Odczyn roztworów

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów ze sposobami oceny odczynu i pH roztworów wodnych.

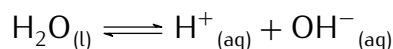
5.1 Wstęp teoretyczny

Już około 1875 roku F. Kohlrausch określił prawa rządzące przewodnictwem elektrycznym rozcieńczonych wodnych roztworów soli, co dało podstawę do stworzenia w 1884 roku teorii dysocjacji przez S. Arrheniusa. Teoria ta jest podstawą do wszystkich rozważań w tym rozdziale.

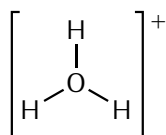
Dysocjacja

Dysocjacja elektrolityczną nazywa się proces rozpadu elektrycznie obojętnych cząsteczek lub kryształów elektrolitu na jony (aniony i kationy) pod wpływem rozpuszczalnika. Dysocjacja elektrolityczna jest procesem równowagowym, zaś stała równowagi tego procesu nie zależy od stężenia elektrolitu. Mechanizm procesu jest złożony i zależy głównie od budowy elektrolitu oraz właściwości rozpuszczalnika. Rozpuszczalniki polarne (np. H_2O) sprzyjają temu procesowi. Rozpadowi na jony podczas rozpuszczania ulegają substancje o budowie jonowej lub cząsteczkowej zawierające wiązania kowalencyjne silnie spolaryzowane.

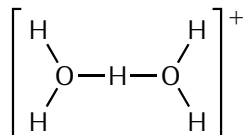
Rozpuszczalniki takie jak woda mogą ulegać autodysocjacji:



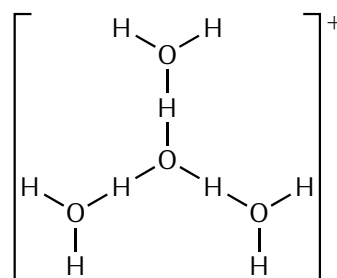
Jony H^+ (czyli *de facto* protony) nie występują w postaci wolnej w roztworze wodnym. Są one silnie solwatowane przez cząsteczki wody (hydratowane) tworząc tzw. jony oksoniowe, np.:



kation hydroniowy



kation Zundela

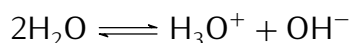


kation Eigena

Dla zaznaczenia faktu hydratowania, oraz aby nie komplikować zbytnio równań reakcji zwykle stosuje się zapis H_3O^+ lub $\text{H}^+_{(aq)}$.

Skala pH

Uwzględniając hydratowanie protonu można zapisać następujące równanie autodysocjacji wody:



Zatem termodynamiczna stała równowagi K tej reakcji może być zapisana jako⁽¹⁾:

$$K = \frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\}\{\text{OH}^-\}}{\{\text{H}_2\text{O}\}^2}$$

Ponieważ w trakcie realizowanych zajęć będziemy pracować z roztworami rozcieńczonymi, to z dobrym przybliżeniem możemy przyjąć, że aktywności równe są stężeniom: $\{X\} \approx [X]$. Stężenie molowe czystej wody w 25 °C wynosi $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{997\text{g}}{18\text{g/mol} \cdot 1\text{dm}^3} = 55,4\text{ mol/dm}^3$, a stężenia molowe jonów dodatnich i ujemnych są równe: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{ mol/dm}^3$, zatem:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55,4^2} = 3,25 \cdot 10^{-18}$$

Stała ta wynika z prawa równowagi chemicznej, czyli prawa działania mas C. Guldburga i P. Waagego, zgodnie z którym w stanie równowagi stosunek iloczynu stężeń produktów reakcji do iloczynu stężeń substratów reakcji podniesionych do odpowiednich potęg, wynikających z zależności stechiometrycznych, jest wielkością stałą w danej temperaturze i charakterystyczną dla danej reakcji. Skład układu reagującego w stanie równowagi zależy od trzech czynników: stężenia reagentów, temperatury oraz ciśnienia (co ma szczególnie duże znaczenie w przypadku reakcji biegnących w stanie gazowym). W omawianym przypadku zmiana temperatury będzie zatem skutkować zakłóceniem równowagi i zmianami prowadzącymi do ustalenia się nowej równowagi.

Ponieważ w rozcieńczonych roztworach wodnych stężenie cząsteczek wody jest praktycznie stałe, możemy wyrazić iloczyn jonowy wody jako:

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

H. Friedenthal zaproponował w 1904 roku, aby za miarę kwasowości roztworu uznać stężenie jonów H^+ w roztworze. Może ono jednakże wahać się w bardzo dużym zakresie, i z tego też względu określanie stężenia jonów H^+ w roztworze nie jest wygodne (np. zapis $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,000\,000\,000\,000\,1\text{ mol/dm}^3$). Dlatego, aby uprościć zarówno zapis i obliczenia, w 1909 roku duński chemik, S. Sørensen wprowadził pojęcie i skalę pH, dzięki czemu stężenie jonów hydrodowych mógł wyrazić poprzez ujemny logarytm dziesiętny, który nazwał wykładnikiem jonów wodorowych, zatem:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_w = -\log(K_w) = -\log(10^{-14}) = 14$$

Na podstawie wcześniejszych założeń możemy ponadto wykazać zależność:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

⁽¹⁾ Uwaga, zapis: $[X]$, $c(X)$, c_X lub c odnosi się do stężenia równowagowego, natomiast $\{X\}$, $a(X)$, a_X lub a oznacza aktywność (stężenie efektywne).

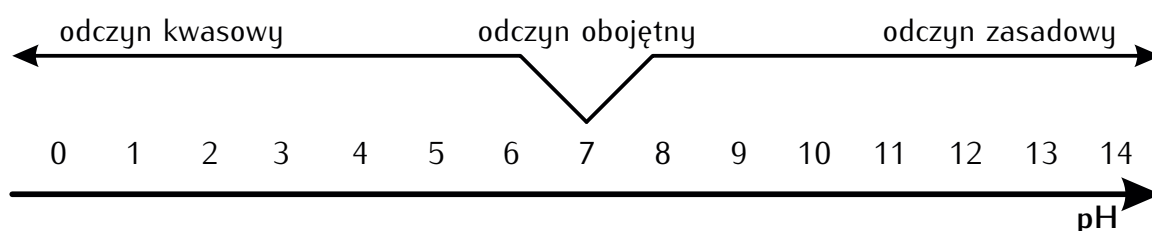
Sam Sørensen zmodyfikował w latach 20. XX wieku swoją propozycję, oznaczając pH jako wartość ujemnego logarytmu dziesiętnego z liczbowej wartości aktywności jonów wodorowych:

$$\text{pH} = -\log\{H_3O^+\}$$

Dla naszych rozważań wystarczy jednak pierwotna definicja, gdyż jak powiedzieliśmy w roztworach rozcieńczonych $\{H_3O^+\} \cong [H_3O^+]$.

W wielu podręcznikach można spotkać stwierdzenie, że skala pH wg Sørensen'a obejmuje wartości 0–14. Należy jednak pamiętać, że aktywność jonów H_3O^+ w roztworze wodnym może przyjmować również wartości spoza tego zakresu.

W zależności od wartości pH roztwory dzielimy na kwasowe, zasadowe i obojętne:



Powyższe informacje dotyczą roztworów o temperaturze 25 °C i sile jonowej równej 0. Wartość pH roztworu obojętnego ulega zmianie wraz ze wzrostem siły jonowej i zmianą temperatury, a zatem poprawniejsze jest stwierdzenie, że roztwór ma odczyn obojętny, gdy $\text{pH} = \text{pOH}$. W takim stanie dodanie kwasu powoduje zwiększenie stężenia $[H_3O^+]$, a równocześnie ulega zmniejszeniu stężenie $[OH^-]$ (co jest konsekwencją stałości iloczynu jonowego wody).

Jako przykład „nietypowych” wartości pH spotykanych w przyrodzie można wymienić np. gorące źródła w rejonie wulkanu Ebeko na Wyspach Kurylskich, czy wody podziemnych wyrobisk kalifornijskiej kopalni Richmond w Iron Mountain ($\text{pH} = -0,7$). Są również zbiorniki, jak np. jezioro Magadi we wschodniej Afryce, o wysokich wartościach pH, sięgających ponad 12.

Obecnie pH definiowane jest przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC, ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) jako wynik zdefiniowanego pomiaru potencjometrycznego i nie jest związane ani ze stężeniem, ani aktywnością jonów wodorowych⁽²⁾.

Teorie kwasów i zasad

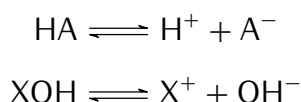
Teoria jonowa Arrheniusa

W 1884 roku S. Arrhenius wraz z F. Ostwaldem opublikowali teorię dysocjacji elektrolitycznej, w której zawarli definicję kwasów i zasad:

- Kwas to każda substancja, której dodatek powoduje zwiększenie stężenia jonów H^+ w roztworze.
- Zasada to każda substancja, której dodatek powoduje zwiększenie stężenia jonów OH^- w roztworze.

⁽²⁾ A. K. Covington, R. G. Bates, R. A. Durst, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 531, doi:10.1351/pac198557030531.

W myśl tej teorii kwasy i zasady dysocjują odpowiednio:

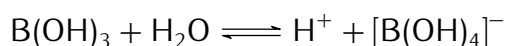


Teoria ta odnosi się jedynie do roztworów wodnych i związana jest z pojęciem elektrolitów mocnych (w roztworze całkowicie lub prawie całkowicie zdysocjowanych) i słabych (dysocjujących jedynie częściowo).

Poniżej kilka przykładów.

- Kwasy: HCl, HNO₃, H₃BO₃
- Zasady: NaOH, Mg(OH)₂, NaHCO₃

Przy czym dla kwasu borowego dysocjacja zachodzi nieco inaczej:



Teoria protonowa Brønsteda i Lowry'ego

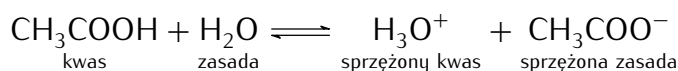
Teoria Arrheniusa ograniczała się jedynie do wyjaśnienia reakcji chemicznych zachodzących w roztworach wodnych. Teorię tę uogólnia i rozszerza także na roztwory niewodne protonowa teoria J. Brønsteda i T. Lowry'ego z 1923 roku. Według tej teorii:

- Kwas to każda substancja, która jest donorem protonów (protonodawca).
- Zasada to każda substancja, która jest akceptorem protonów (protonobiorca).

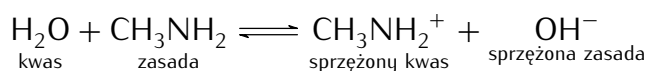
Poniżej zestawiono przykłady kwasów i zasad w myśl tej teorii:

	Kwasy	Zasady
Kationy	H ₃ O ⁺ , NH ₄ ⁺ , [Al(OH) ₆] ³⁺	[Al(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺ , [Zn(H ₂ O) ₃ OH] ⁺
Cząsteczki	H ₂ O, HCl, HF, HNO ₃	H ₂ O, NH ₃ , NH ₂ OH, N ₂ H ₂
Aniony	HS ⁻ , HSO ₄ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	OH ⁻ , Cl ⁻ , HS ⁻ , CH ₃ COO ⁻

Kwas i zasada powstała przez odłączenie protonu od tego kwasu tworzą parę sprzężoną, a proces przekazywania protonu od kwasu do zasady nazywany jest protolizą. Przykładowo dysocjacja kwasu octowego w roztworze wodnym jest reakcją kwasu z zasadą w myśl omawianej teorii:



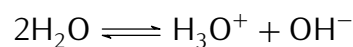
W powyższym przykładzie woda pełni rolę zasady, w innych warunkach może być ona również kwasem:



Cząsteczki lub jony, które mogą być zarówno donorem, jak i akceptorem protonów określamy jako amfiprotyczne.

Teoria rozpuszczalnikowa Franklina

Teoria kwasów i zasad zaproponowana przez E. Franklina w 1905 roku oparta jest na autodyso-
 cji rozpuszczalników, np.:



Według tej teorii:

- Kwas to każda substancja, która zwiększa stężenie kationu charakterystycznego dla danego rozpuszczalnika.
- Zasada to każda substancja, która zwiększa stężenie anionu charakterystycznego dla danego rozpuszczalnika.

Przykłady kwasów i zasad wg Franklina:

	Kwas	Zasada
W wodzie	HCl	NaOH
W amoniaku	NH ₄ Cl	NaNH ₂
W ditlenku siarki	SOCl ₂	Na ₂ SO ₃

Teoria elektronowa Lewisa

G. Lewis rozszerzył teorię kwasów Brønsteda i Lowry'ego na cząstki (cząsteczki i jony) posiadające w sferze walencyjnej lukę elektronową (niedobór elektronów) albo wolne pary elektronowe (niewiążące elektrony). Teoria ta stosuje się również w środowiskach niewodnych.

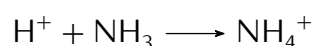
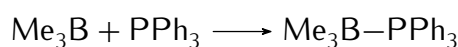
Według tej teorii:

- Kwas to każda substancja, która jest akceptorem pary elektronowej.
- Zasada to każda substancja, która jest donorem pary elektronowej.

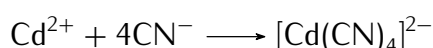
Poniżej kilka przykładów.

- Kwasy: H⁺, Na⁺, Cu²⁺, BF₃, AlCl₃, ZnBr₂
- Zasady: H₂O, NH₃, PPh₃, OH⁻, F⁻, I⁻

W myśl tej teorii kwasy reagują z zasadami tworząc addukty (połączenia kompleksowe), np.:



Teoria ta ma duże znaczenie w opisie związków kompleksowych z centrum metalicznym, np.:



Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona

W 1963 roku R. Pearson opublikował teorię twardych i miękkich kwasów i zasad (HSAB, ang. *Hard and Soft Acids and Bases*). Wyjaśnia ona, dlaczego dane kwasy reagują chętniej z określonymi zasadami. Pearson dokonał podziału kwasów i zasad (wg Lewisa) na twarde i miękkie stosując kryterium polaryzowalności⁽³⁾:

	Kwasy Lewisa (akceptory pary elektronowej)	Zasady Lewisa (donory pary elektronowej)
Twarde (mała polaryzowalność)	mały promień duży ładunek dodatni np.: H ⁺ , Na ⁺ , Al ³⁺ , SO ₃ , CO ₂	mały promień duża elektroujemność np.: OH ⁻ , O ²⁻ , H ₂ O, NH ₃ , F ⁻
Miękkie (duża polaryzowalność)	duży promień mały ładunek dodatni np.: Cu ⁺ , Au ⁺ , Hg ²⁺ , BH ₃ , Cr ⁰	duży promień mała elektroujemność np.: I ⁻ , H ⁻ , HS ⁻ , Me ₂ S, Ph ₃ P

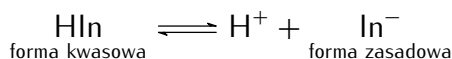
Okazuje się, że twarde kwasy chętniej reagują z twardymi zasadami, a miękkie z miękkimi. Inne połączenia również są możliwe, ale mniej prawdopodobne.

Oznaczanie pH

Wcześniej opisany został sposób, w jaki można wyliczyć wartość pH. Teraz zajmiemy się metodami pomiaru tej wartości.

Wskaźniki pH

Wskaźnikami pH nazywamy słabe organiczne kwasy lub zasady, które przy określonej wartości pH odszczepiają bądź przyłączają jony wodorowe, co powoduje zmianę ich struktury, a tym samym zmianę barwy. Po wprowadzeniu wskaźnika do roztworu ustala się równowaga:



W roztworze o odczynie kwasowym jest dużo jonów H⁺, więc równowaga jest przesunięta w lewo. Obserwujemy barwę A roztworu.

W roztworze o odczynie zasadowym jony H⁺ zostają związane, więc równowaga zostaje przesunięta w prawo. Obserwujemy barwę B roztworu.

Stałą równowagi tej reakcji możemy zapisać jako:

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

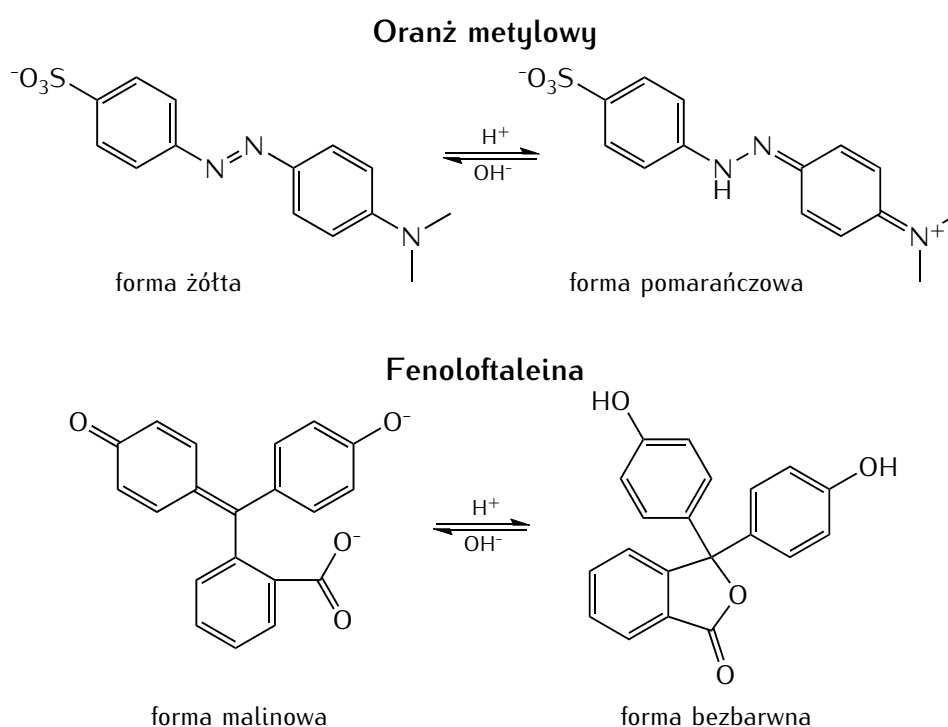
⁽³⁾ Polaryzowalność to wielkość opisująca zdolność rozkładu ładunku danej cząstki do odkształcania się pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego.

Gdy forma zdysocjowana i niezdysojowana występują w roztworze w równej ilości ($[In^-] = [HIn]$), to obserwuje się barwę pośrednią, a także:

$$K_{In} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} = [H^+] \quad \Rightarrow \quad pK_{In} = pH$$

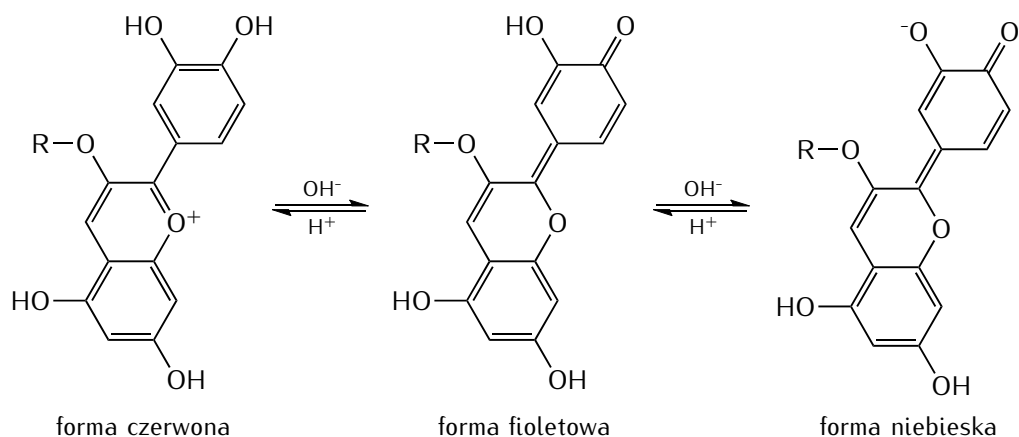
Zatem dodając wskaźnik do roztworu można określić, czy pH jest wyższe, czy niższe od pK_{In} . Właściwość tą często stosuje się w miareczkowaniu alkacymetrycznym.

Przykładowe równowagi zachodzące w roztworach:



Wskaźniki pH powinny być stosowane w przypadku rozcieńczonych roztworów wodnych, gdyż znaczne ilości soli nieorganicznych mogą wywołać tzw. efekt solny, skutkujący przesunięciem zakresu zmiany barwy.

Wśród stosowanych wskaźników znajdują się również substancje pochodzenia naturalnego. W ten sposób zresztą, nie znając jeszcze natury tych substancji, identyfikowano już przed wiekami kwasy, jako substancje zmieniające barwę lakmusu z niebieskiej na czerwoną. Podstawowym składnikiem roztworu lakmusu jest niebieski barwnik otrzymywany z porostów *Rocella* i *Lecanora*. Inne produkty naturalne również mogą być użyte jako wskaźniki kwasowo-zasadowe – stosowany w tym celu jest m.in. wyciąg z czerwonej kapusty, wiele jagód (borówka, aronia) i kwiatów (pelargonja, dalia, róża, fiołek, mak polny, tulipan). Zawierają one barwniki antocyjaninowe (pochodne flawonu), w których część chromoforowa (barwna) związana jest z glukozą lub ramnozą. Większość z nich przyjmuje zabarwienie czerwone w środowisku kwasowym, a zielone lub niebieskie w środowisku zasadowym, co na przykładzie glikozydu cyjanidyny (R – reszta glukozy) przedstawiono schematycznie poniżej:



W poniżej tabeli zostały zestawione najczęściej stosowane wskaźniki:

Wskaźnik	przedział pH	Zabarwienie w roztworze	
		kwasowym	zasadowym
Zieleń malachitowa	0,0–2,0	żółte	niebieskie
Czerwień krezolowa	0,2–1,8	czerwone	żółte
Błękit tymolowy	1,2–2,8	czerwone	żółte
Tropeolina OO	1,3–3,2	czerwone	żółte
Czerwień Kongo	2,0–4,0	niebieskie	czerwone
Dinitrofenol	2,4–4,0	bezbarwne	żółte
Żółcień metylowa	2,9–4,0	czerwone	żółte
Błękit bromofenolowy	3,0–4,6	żółte	niebieskie
Oranż metylowy	3,1–4,4	czerwone	pomarańczowe
Zieleń bromokrezolowa	3,8–5,4	żółte	niebieskie
Czerwień metylowa	4,2–6,3	czerwone	żółte
Lakmus	5,0–8,0	czerwone	niebieskie
Czerwień bromokrezolowa	5,2–6,8	żółte	czerwone
Błękit bromotymolowy	6,2–7,6	żółte	niebieskie
Czerwień fenolowa	6,4–8,0	żółte	czerwone
Czerwień krezolowa	7,2–8,8	żółte	czerwone
Fenolftaleina	8,3–10,0	bezbarwne	czerwone
Tymolftaleina	9,3–10,5	bezbarwne	niebieskie
Żółcień alizarynowa	10,0–12,0	żółte	fioletowe
Tropeolina O	11,0–13,0	żółte	brunatne

Powszechnie produkuje się i wykorzystuje w praktyce laboratoryjnej tzw. papierki uniwersalne. Są to paski bibuły nasączone mieszaniną wskaźników, dzięki czemu zmieniają one barwę w szerokim zakresie pH. Sposób korzystania z nich jest bardzo prosty. Papierek umieszcza się w badanym roztworze, a ten przyjmuje kolor w zależności od odczynu roztworu. Następnie porównując zabarwienie papierka z barwną skalą podaną przez producenta na opakowaniu można odczytać orientacyjną wartość pH roztworu. Co więcej, obecnie produkowane są również specjalne papierki uniwersalne umożliwiające zbadanie odczynu substancji barwnych, zakłócających odczyt w przypadku tradycyjnych papierków wskaźnikowych.

pH-metry (pehametry)

Bardziej precyzyjnym narzędziem do określania pH roztworu jest urządzenie zwane pH-metrem. Jego działanie polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa, z którego jedna elektroda jest zanurzona w roztworze o znanym pH (elektroda wzorcowa), zaś druga w roztworze badanym (elektroda pomiarowa). Ogniwa te są zwykle połączone z elektronicznym woltomierzem, który automatycznie przelicza zmierzoną siłę elektromotoryczną ogniwa na wartość pH. Proste pH-metry są zwykle wyskalowane na warunki standardowe (temperatura 25 °C) i gdy pomiaru dokonuje się w zbliżonych warunkach (20–30 °C) błąd pomiaru wynikający ze zmiany temperatury nie jest duży. Zgodnie z podaną wcześniej definicją pH wg IUPAC, zastosowanie odpowiednio skalibrowanych urządzeń tego typu umożliwia najdokładniejszy pomiar pH roztworu.

Roztwory buforowe

Bufor to roztwór, którego pH pozostaje praktycznie stałe nawet podczas dodawania do niego niewielkich ilości kwasów, zasad, bądź wody (przy rozcieńczeniu). Jest on mieszaniną słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą lub słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem.

Analogicznie w teorii Brønsteda i Lowry'ego bufor zdefiniujemy jako roztwór zawierający słaby kwas i sprzężoną z nim zasadę lub słabą zasadę i sprzężony z nim kwas.

Przykładowe bufory:

- bufor octanowy: $\text{CH}_3\text{COOH} \text{ — } \text{CH}_3\text{COONa}$
- bufor amonowy: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ — } \text{NH}_4\text{Cl}$
- bufor wodorowęglanowy: $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ — } \text{NaHCO}_3$
- bufor fosforanowy: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ — } \text{Na}_2\text{HPO}_4$

W roztworach buforowych słaby elektrolit występuje (prawie całkowicie) w formie niezdysonowanej, ponieważ dodany silny elektrolit cofa znacząco jego dysocjację (efekt wspólnego jonu).

Przykładowo jeśli do buforu octanowego dodany zostanie kwas, to stężenie jonów hydroniowych nie zwiększy się, gdyż związane zostaną one przez aniony octanowe z utworzeniem słabego kwasu. Jeśli doda się zasady, to stężenie jonów hydroksylowych nie zwiększy się, gdyż zostaną one zobojętnione przez kwas octowy z utworzeniem soli.

Analogicznie gdy do buforu amonowego doda się kwasu, to zostanie on zobojętniony przez cząsteczki amoniaku z utworzeniem soli, natomiast dodana zasada zostanie zobojętniona przez jony NH_4^+ z utworzeniem słabej zasady.

5.2 Część eksperymentalna

Pracę doświadczalną należy rozpocząć od ubrania odzieży ochronnej (fartuch, okulary) i umycia zestawów laboratoryjnych. Zlewki, probówki i lejki należy umyć pod bieżącą wodą używając detergentu, a na koniec optukać wodą destylowaną.

W ogólności umytego szkła nie wyciera się, chyba, że należy na nim napisać coś przy pomocy flamastra – wtedy miejsce na napis należy osuszyć kawałkiem papieru.

Doświadczenie 1. Oznaczanie odczynu roztworu

Przygotuj trzy czyste probówki, podpisz je w górnej części cyframi 1, 2, 3. Wstaw je do zlewki podpisanej nazwiskami osób z grupy. Prowadzący zajęcia należy do probówek trzy roztwory. Twoim zadaniem jest zbadanie odczynu roztworów przy użyciu papierków wskaźnikowych, roztworu fenoloftaleiny oraz oranżu metylowego. Wyniki doświadczenia odnotuj w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 2. Identyfikacja gazowych produktów reakcji

Przygotuj dwie probówki. Do pierwszej wlej 1 cm^3 roztworu azotanu(V) amonu NH_4NO_3 i wrzuć kilka granulek stałego wodorotlenku sodu NaOH , po czym ostrożnie ogrzewaj w płomieniu palnika do wrzenia. Gdy zaczniesz ulatniać się gaz, przybliż do wylotu probówki (nie dotykając jej ścianek) zwilżony wodą destylowaną papierek wskaźnikowy. Obserwuj zmianę barwy. Ostrożnie sprawdź zapach ulatniającego się gazu.

Do drugiej probówki wlej 1 cm^3 roztworu tiosiarczanu sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i tyle samo rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 . Probówkę również ogrzej do wrzenia i do wylotu zbliż papierek wskaźnikowy. Ponownie ostrożnie sprawdź zapach ulatniającego się gazu. Obserwacje zanotuj w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 3. Sporządzanie roztworu wskaźnika zawierającego antocyjaniny z czerwonej kapusty

W zlewce umieść duży kawałek liścia czerwonej kapusty, dolej wody destylowanej do $\frac{1}{4}$ objętości, po czym roztwór ogrzewaj przy użyciu palnika gazowego na trójnogu. Gdy roztwór zacznie wrzeć, przerwij ogrzewanie. Przesącz roztwór przy użyciu zestawu do sączenia i pozostaw go do kolejnych doświadczeń. Obserwacje zanotuj w karcie ćwiczenia.

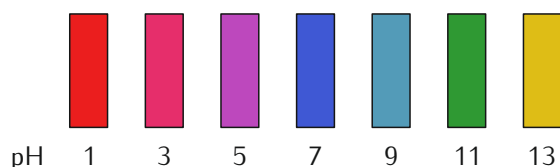
Doświadczenie 4. Otrzymywanie papierków wskaźnikowych

Przygotowany podczas doświadczenia 3 roztwór wykorzystaj do wykonania papierków wskaźnikowych. W tym celu przygotuj trzy wąskie paski bibuły i nasącz je otrzymanym wcześniej wywarem z kapusty. **Paski następnie wysusz.** Na otrzymane papierki nanieś przy pomocy **czystej bagietki** roztwory: kwasu solnego HCl , węglanu sodu Na_2CO_3 i wodorotlenku sodu NaOH , a następnie ponownie wysusz i wklej do karty ćwiczenia.

Doświadczenie 5. Sprawdzanie odczynu roztworów wodnych przy użyciu wywaru z czerwonej kapusty

Przygotowany podczas doświadczenia 3 roztwór wykorzystaj do zbadania odczynu odczynników znajdujących się przy stole laboratoryjnym. W tym celu do 6 probówek wlej niewielką ilość wywaru z czerwonej kapusty, a następnie dodaj po kilka kropli roztworów: kwasu solnego HCl, kwasu octowego CH₃COOH, amoniaku NH₃, chlorku amonu NH₄Cl, węglanu sodu Na₂CO₃, wodorotlenku sodu NaOH.

Postępując się następującą skalą porównawczą wyniki odnotuj w karcie doświadczenia:



Doświadczenie 6. Odróżnianie wody mineralnej gazowanej i niegazowanej

Do niewielkiej ilości wody mineralnej gazowanej oraz niegazowanej dodaj roztwór błękitu bromotymolowego. Obserwacje zapisz w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 7. Bufor uniwersalny

Przygotuj dwie czyste zlewki i opisz je literami A i B. Wlej do nich po ok. 10 cm³ roztworów:

- A: 0,20 mol (12,37 g) kwasu borowego H₃BO₃ i 0,05 mol (9,61 g) kwasu cytrynowego HOCC(OH)(CH₂COOH)₂ w 1,00 dm³ wody.
- B: 0,10 mol (38,01 g) ortofosforanu(v) sodu Na₃PO₄ · 12 H₂O w 1,00 dm³ wody.

Przy użyciu wkraplacza umieść w kolejnych probówkach następujące liczby kropli danego roztworu:

Probówka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	39	35	31	27	24	20	17	14	11	9	3	0
B	0	4	8	12	16	19	22	25	28	30	36	39

Do każdej probówki dodaj kilka kropli wskaźnika uniwersalnego i stosując odpowiednią skalę oceń pH otrzymanych roztworów buforowych. Zabarwienie wskaźnika i oszacowane pH odnotuj w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 8. Badanie przebiegu reakcji chemicznej w zależności od pH

Przygotuj probówki z buforem uniwersalnym analogicznie, jak w ćwiczeniu 7.

W zlewce zmieszaj równe objętości (po ok. 2 cm³) roztworów jodku potasu KI, azotan(III) sodu NaNO₂ i skrobi (C₆H₁₀O₅)_n. Do każdej z probówek z buforem dodaj po jednej kropli tak otrzymanej mieszaniny. Obserwacje i wnioski odnotuj w karcie ćwiczenia.

5.3 Zagadnienia teoretyczne

1. Co to jest dysocjacja elektrolityczna?
2. Na czym polega proces autodysocjacji? Podaj przykład.
3. Podaj zależność pomiędzy pH, a aktywnością jonów wodorowych (hydroniowych).
4. Zdefiniuj roztwór obojętny.
5. Opisz, co jest kwasem, a co zasadą w myśl teorii Arrheniusa, Brønsteda i Lowry'ego oraz Lewisa. Podaj po jednym przykładzie.
6. Przyporządkuj następujące związki do odpowiedniej grupy (kwasy, zasady) w myśl teorii Arrheniusa: $B(OH)_3$, Na_2CO_3 , $FeCl_3$, KOH , H_2O , NMe_3 .
7. Przyporządkuj następujące związki do odpowiedniej grupy (kwasy, zasady) w myśl teorii Brønsteda i Lowry'ego: H_3O^+ , NH_3 , CH_3COOH , $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, OH^- , PPh_3 .
8. Przyporządkuj następujące związki do odpowiedniej grupy (kwasy, zasady) w myśl teorii Lewisa: H^- , Zn^{2+} , NH_3 , CO_2 , O^{2-} , Cu^+ .
9. Podaj trzy przykłady wskaźników pH oraz ich zabarwienie w środowisku silnie kwasowym oraz silnie zasadowym.
10. Jakie są charakterystyczne właściwości roztworu buforowego?

5.4 Zadania obliczeniowe

1. Oblicz pH roztworów kwasu solnego o następujących stężeniach: $c_1 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $c_2 = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i $c_3 = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$.
2. Oblicz pH roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $c = 0,005 \text{ mol/dm}^3$. Przyjmij całkowitą dysocjację kwasu.
3. Oblicz pH roztworu kwasu mrówkowego ($K_a = 2,0 \cdot 10^{-4}$) o stężeniu $c = 0,5 \text{ mol/dm}^3$.
4. Oblicz stałą kwasowości kwasu cyjanowodorowego wiedząc, że jego roztwór o stężeniu $c = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ ma $pH = 5,0$.

5.5 Karta ćwiczenia

Imiona i nazwiska osób w grupie:

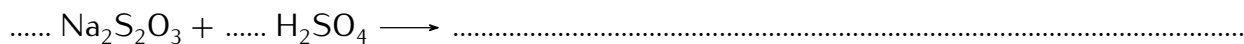
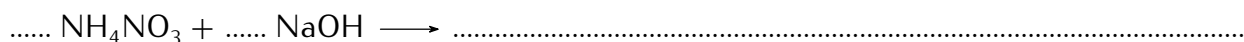
Doświadczenie 1. Oznaczanie odczynu roztworu

Uzupelnij poniższą tabelę.

Probówka	Kolor			Odczyn roztworu
	papierek uniwersalny	oranż metylowy	fenoloftaleina	
1
2
3

Doświadczenie 2. Identyfikacja gazowych produktów reakcji

Dokończ i zbilansuj równania zachodzących reakcji:



Zanotuj poczynione obserwacje:

Probówka	Kolor papierka uniwersalnego	Zapach powstałego gazu
1
2

Doświadczenie 3. Sporządzanie roztworu wskaźnika zawierającego antocyjaniny z czerwonej kapusty

Opisz krótko, co obserwujesz podczas ogrzewania liścia czerwonej kapusty w wodzie.

Odpowiedź:

Doświadczenie 4. Otrzymywanie papierków wskaźnikowych

Wklej poniżej wysuszone papierki:

HCl:

Na₂CO₃:

NaOH:

Doświadczenie 5. Sprawdzanie odczynu roztworów wodnych przy użyciu wywaru z czerwonej kapusty

Uzupełnij poniższą tabelę.

Odczynnik	Kolor roztworu	Przybliżone pH	Odczyn
HCl
CH ₃ COOH
NH ₃
NH ₄ Cl
Na ₂ CO ₃
NaOH

Doświadczenie 6. Odróżnianie wody mineralnej gazowanej i niegazowanej

Uzupełnij poniższą tabelę.

	Woda gazowana	Woda niegazowana
Kolor błękitu bromotymolowego

Czym spowodowana jest różnica widoczna w barwie wskaźnika w przypadku obydwu roztworów? Zapisz odpowiednie równania dysocjacji.

Odpowiedź:

Doświadczenie 7. Bufor uniwersalny

Uzupełnij poniższą tabelę.

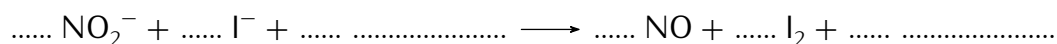
Roztwór buforowy	Kolor wskaźnika uniwersalnego	Przybliżone pH
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

Doświadczenie 8. Badanie przebiegu reakcji chemicznej w zależności od pH

W których probówkach obserwujesz zajście reakcji? Jakie środowisko wymagane jest do jej zajścia?

Odpowiedź:

Uzupełnij i zbilansuj równanie zachodzącej reakcji w formie jonowej (w puste miejsca możesz wpisać: H_3O^+ , OH^- , H_2O). Wskazówki znajdziesz we wstępie do ćwiczenia 3.



Jaką rolę pełni w tym doświadczeniu skrobia?

Odpowiedź:

Rozdział 6

Ćwiczenie 3. Reakcje redoks

W poniższym ćwiczeniu studenci wykorzystają poznane techniki laboratoryjne do wykonania klasycznych reakcji przebiegających z wymianą elektronów pomiędzy jonami i/lub cząsteczkami.

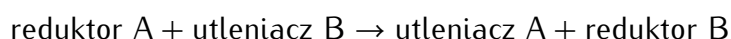
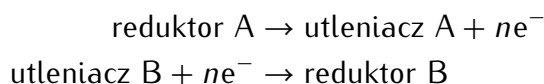
6.1 Wstęp teoretyczny

Reakcjami utlenienia i redukcji (oksydacyjno-redukcyjnymi), inaczej mówiąc reakcjami redoks, nazywamy reakcje chemiczne, które przebiegają ze zmianą stopnia utlenienia reagujących indywidualności chemicznych (jonów, atomów). Zmiana stopnia utlenienia wiąże się z pobraniem lub oddaniem elektronów przez atom. Reakcje redoks mogą zachodzić na elektrodach, które dostarczają elektronów (katoda) lub je pobierają (anoda), bądź też poprzez bezpośrednie interakcje pomiędzy indywidualnościami chemicznymi połączone z bezpośrednim przekazywaniem elektronów.

W procesie utleniania następuje utrata elektronów w danym atomie/jonie na skutek czego wzrasta jego liczba (stopień) utlenienia. W procesie redukcji następuje przyłączenie elektronów, przez co następuje zmniejszenie liczby (stopnia) utlenienia.

Substancje zawierające atom lub jon zdolny do pobierania elektronów (do ulegania redukcji, do zmniejszania swej liczby utlenienia) nazywa się utleniaczami. Substancje z atomem lub jonom zdolnym do oddawania elektronów (do ulegania utlenieniu, zwiększania swej liczby utlenienia) nazywa się reduktorami.

Procesowi utleniania jednej substancji musi zawsze towarzyszyć redukcja innej substancji i odwrotnie. Stąd reakcje utleniania i redukcji stanowią układ sprzężony, nazywany układem redoks, przy czym liczba elektronów przyłączanych przez utleniacz równa się liczbie elektronów oddawanych przez reduktor.



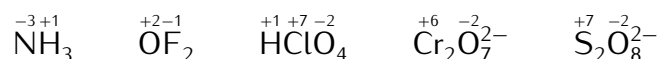
Substancje zawierające pierwiastki na pośrednich stopniach utlenienia mogą w obecności silniejszego reduktora wykazywać właściwości utleniające, a w obecności silniejszego utleniacza właściwości redukujące. Zatem właściwości redoks zależą nie tylko od charakteru samej substancji, ale też od środowiska i obecności w nim innych substancji o właściwościach utleniająco-redukcyjnych.

Ćwiczenie 3. Reakcje redoks

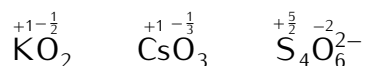
Przez liczbę (stopień) utlenienia, rozumie się liczbę ładunków elementarnych, jakie byłyby związane z danym atomem, gdyby wszystkie wiązania w cząsteczce zostały zerwane (byłyby jonowe). Należy pamiętać, że stopień utlenienia jest pojęciem umownym. Można go wyznaczyć z definicji, lub ubiegając się do poniższych uproszczonych reguł⁽¹⁾:

1. Stopień utlenienia pierwiastków w stanie wolnym jest zerowy.
2. W przypadku prostych jonów, stopień utlenienia równy jest ich ładunkowi.
3. W typowych związkach wodór ma stopień utlenienia +1, a tlen –2. Najważniejszymi wyjątkami są wodoroki metali, np. LiH (wodór na –1 stopniu utlenienia) oraz nadtlenki, np. H₂O₂ (tlen na –1 stopniu utlenienia).
4. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów w przypadku cząsteczki obojętnej musi być zerowa, zaś w przypadku jonu musi być ona równa jego ładunkowi.

We wzorze sumarycznym atomy na niższym stopniu utlenienia zapisywane są zwykle na końcu (dlatego piszemy OF₂ czy H₂O). Wyjątki to np. NH₃ i PH₃, gdzie azot i fosfor są na ujemnym stopniu utlenienia, a wodór na dodatnim. Należy pamiętać, że stopnie utlenienia są wielkościami umownymi i zależą od sposobu, jak i reguł, według których się je oblicza. Służą one jedynie do „księgowania” elektronów!

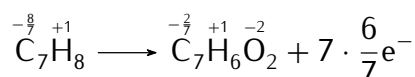


Uwaga! Umownie stopień utlenienia może przyjmować również wartości ułamkowe, np.:



Ułamkowe lub „egzotyczne” stopnie utlenienia w niczym nie przeszkadzają przy dobieraniu współczynników równania reakcji, co najwyżej utrudniają rachunki (bilans elektronów). Z tego względu opracowano różne metody przypisywania stopni utlenienia. Rozpatrzmy klasyczny przykład reakcji utlenienia toluenu do kwasu benzoesowego.

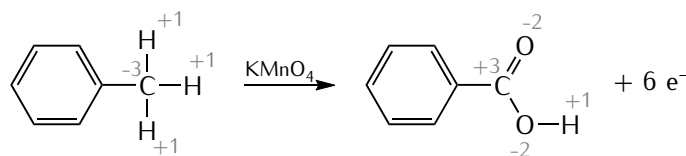
Metoda „klasyczna”, opierająca się na przedstawionych powyżej założeniach pozwala dokonać następującego zapisu:



Aby jednak uniknąć ułamkowych stopni utlenienia można wzór związku zapisać w postaci wzoru konstytucyjnego. Wówczas we wzorze konstytucyjnym najczęściej rozpatruje się tylko ten atom, który zmienił stopień utlenienia. Przy czym w przypadku obliczania stopni utlenienia atomów w związkach zapisanych wzorem strukturalnym obowiązują te same reguły, co przy obliczaniu stopni utlenienia atomów w związkach zapisanych wzorem sumarycznym. Jeżeli atom dla którego liczony jest stopień utlenienia (atom centralny) połączony jest wiązaniem pojedynczym z atomem mniej elektroujemnym, to atom centralny zabiera od niego jeden elektron (stopień utlenienia zmniejsza się o jednostkę). Przy wiązaniu podwójnym atom bardziej elektroujemny zabiera dwa

⁽¹⁾ J. G. Calvert: Glossary of atmospheric chemistry terms. *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 2167.

elektrony, a przy wiązaniu potrójnym atom bardziej elektroujemny zabiera trzy elektrony. Odwrotnie jest przy rozpatrywaniu atomów mniej elektroujemnych. Ich stopień utlenienia zwiększa się o jedną, dwie, lub trzy jednostki. Co ważne, w przypadku tej metody, nie bierze się pod uwagę wkładu w stopień utlenienia pomiędzy atomami tego samego pierwiastka. Postępując się wzorami konstytucyjnymi dla reakcji utlenienia toluenu do kwasu benzoowego, ilość elektronów jaką musimy odebrać konkretnemu atomowi węgla można ustalić następująco:



Bilansowanie równań redoks

Bilansowanie równań redoks można przeprowadzić różnymi metodami:

- metodą stopni utlenienia
- metodą równań półkowych
- metodą algebraiczną

Szczegółowe omówienie powyższych metod znajduje się w skrypcie do ćwiczeń z Chemii nieorganicznej na stronie Katedry Chemii Nieorganicznej w rozdziale 4:

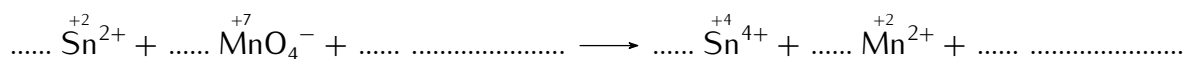
kchn.pg.gda.pl/?p=skrypt_cw

Przykład: Zbilansować równanie reakcji i dobrać środowisko:



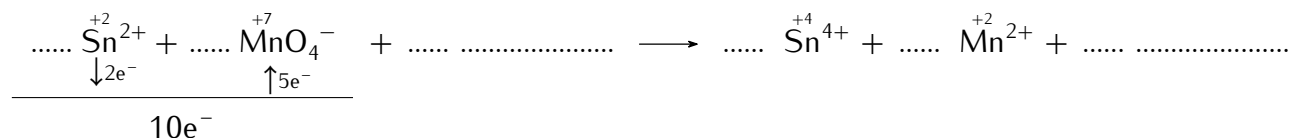
Problem rozwiążemy przy pomocy metody stopni utlenienia.

Krok 1. Ustalamy stopnie utlenienia poszczególnych atomów:



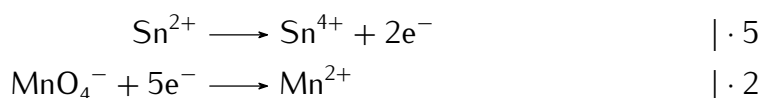
Krok 2. Wskazujemy utleniacz i reduktor. Stopnie utlenienia zmieniły cyna (z +2 przeszła na +4, a zatem utleniła się, jony Sn^{2+} pełniły rolę reduktora) i mangan (z +7 przeszedł na +2, a zatem uległ redukcji – KMnO_4 był utleniaczem).

Krok 3. Zapisujemy ile elektronów oddał reduktor, a ile przyjął utleniacz. Wyznaczamy najmniejszą wspólną wielokrotność tych wartości (w naszym przypadku $\text{NWW}(2, 5) = 10$):

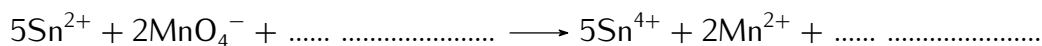


Ćwiczenie 3. Reakcje redoks

Można również zapisać to w postaci schematycznych równań cząstkowych:



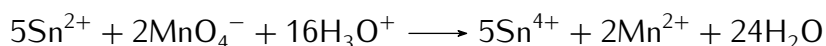
Krok 4. Zapisujemy reakcję i dokonujemy bilansu ładunków po obydwu stronach równania:



Suma ładunków po lewej stronie wynosi: $5 \cdot 2 + 2 \cdot (-1) = 8$, a po prawej: $5 \cdot 4 + 2 \cdot 2 = 24$. Ładunki po obu stronach muszą być równe – stąd też wyciągamy wniosek, że reakcja przebiega w środowisku kwasowym. Jony wodorowe, są akceptorami atomów tlenu z jonu manganianowego(VII) – powstaje woda. Różnica w ładunkach wynosi $24 - 8 = 16$, i dlatego 16H^{+} wstawiamy po lewej stronie równania, z dalszego bilansu atomów tlenu i wodoru wynika liczba cząsteczek wody, którą należy wpisać po prawej stronie równania:



W ten sposób otrzymujemy stechiometryczny zapis reakcji redoks. Ponieważ w roztworach wodnych nie mamy do czynienia z wolnymi jonami H^{+} , a są one solwatowane są przez cząsteczki wody, można zastosować również poniższy zapis:



Ogniwa galwaniczne

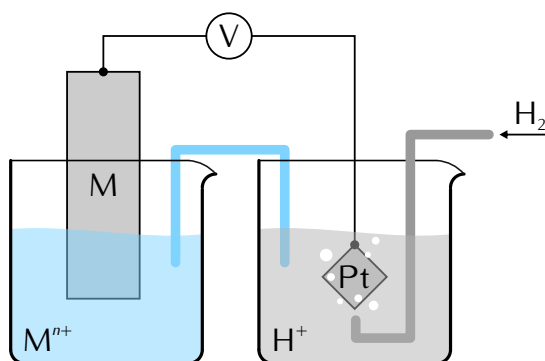
Ogniwo to układ złożony z dwóch połączonych półogniw. Półogniwa te w najprostszym przypadku zbudowane są z elektrod zanurzonych w roztworze elektrolitu i połączone są kluczem elektrolitycznym lub porowatą przegrodą. Każde z półogniw charakteryzuje się przy pomocy potencjału standardowego (E°). Różnica potencjałów katody i anody stanowi tzw. *siłę elektromotoryczną* ogniwa (\mathcal{E}):

$$\mathcal{E} = E_{\text{k}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ}$$

Ponieważ bezpośredni pomiar potencjałów półogniw nie jest możliwy przyjęto, że potencjał standardowy danego półogniwa jest co do wartości bezwzględnej równy sile elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z danego półogniwa oraz półogniwa wodorowego (tzw. SEW):

Potencjał standardowy półogniwa wodorowego, w którym zachodzi reakcja $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$ wynosi $E^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0\text{V}$. W nawiasie lub indeksie dolnym podaje się zawsze najpierw formę utlenioną, a następnie zredukowaną indywidualium biorącego udział w reakcji redoks. Ponadto należy pamiętać, że utlenianie zawsze zachodzi na anodzie, a redukcja na katodzie.

Przykładowo, jeśli elektrodę cynkową zanurzy się w roztworze siarczanu(VI) cynku (zatem $\text{M} = \text{Zn}$, $n = 2$), w którym aktywność jonów



Zn^{2+} jest jednostkowa i takie półogniwo połączy się z SEW, to w standardowych warunkach woltomierz wskaże wartość $\mathcal{E} = 0,76\text{ V}$. Obserwując roztwarzanie się elektrody cynkowej możemy stwierdzić, że zachodzi tam utlenianie, a więc elektroda ta jest anodą. Można zatem obliczyć, potencjał standardowy półogniwa cynkowego:

$$\mathcal{E} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0 - \mathcal{E} = -0,76\text{ V}$$

Gdy użyjemy blaszki miedzianej zanurzonej w roztworze siarczanu(VI) miedzi(II) (ponownie o jednostkowej aktywności kationów), to woltomierz w standardowych warunkach wskaże wartość $\mathcal{E} = 0,34\text{ V}$. Tym razem jednak obserwujemy osadzanie się miedzi na blaszce miedzianej – mamy zatem do czynienia z redukcją, a elektroda stanowi katodę. Potencjał standardowy półogniwa miedzianego wynosi zatem:

$$\mathcal{E} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \mathcal{E} - 0 = +0,34\text{ V}$$

Gdy w ogniwo połączymy półogniwo cynkowe i miedziane (tzw. ogniwo Daniella) możemy spodziewać się siły elektromotorycznej na poziomie:

$$\mathcal{E} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10\text{ V}$$

Półogniwo wodorowe nie jest poręczne w użyciu. Jako elektrody odniesienia stosuje się zatem inne półogniwa, które są bardziej trwałe i lepiej zdefiniowane. Często do tego celu wykorzystuje się tzw. elektrodę kalomelową: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$.

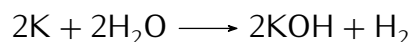
Te same potencjały można wykorzystać przy opisie reakcji zachodzących w jednym naczyniu. Aby reakcja redoks mogła zajść utleniacz musi mieć wyższy potencjał standardowy od reduktora.

Szereg napięciowy metali

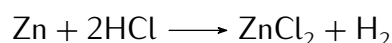
Szereg aktywności (napięciowy) metali to zestawienie, w którym metale uszeregowane są wraz ze wzrostem potencjału standardowego półogniw z nich zbudowanych (spadkiem aktywności):

Li K Na Ca Mg Al Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Sb Bi Cu Ag Hg Pt Au

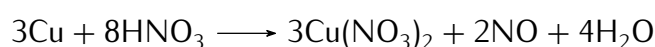
Metale na lewo od glinu są najbardziej aktywne i wypierają wodór nawet z wody, np.:



Od glinu do wodoru wypierają wodór z większości kwasów mineralnych (poza tymi metalami, które ulegają pasywacji pod wpływem kwasów utleniających), np.:



Metale za wodorem ulegają działaniu wyłącznie kwasów utleniających i nie wypierają z nich wodoru, lecz redukują je, np.:



Ponadto metale bardziej aktywne wypierają metale mniej aktywne z roztworów ich soli, np.:



6.2 Część eksperymentalna

Pracę doświadczalną należy rozpocząć od ubrania odzieży ochronnej (fartuch, okulary) i umycia zestawów laboratoryjnych. Zlewki, probówki i lejki należy umyć pod bieżącą wodą używając detergentu, a na koniec optukać wodą destylowaną.

W ogólności umytego szkła nie wyciera się, chyba, że należy na nim napisać coś przy pomocy flamastra – wtedy miejsce na napis należy osuszyć kawałkiem papieru.

Doświadczenie 1. Roztworzenie glinu

Do dwóch probówek wlej **ostrożnie** po 1 cm³ stężonych kwasów: solnego HCl i azotowego(v) HNO₃. Probówki umieść w statywie i do każdej dodaj nieduży kawałek folii lub blaszki aluminiowej Al. Ostrożnie obserwuj zachodzące zmiany. Obserwacje odnotuj w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 2. Porównanie aktywności chemicznej metali

W probówkach przygotuj roztwory soli: azotanu(v) ołowiu(II) Pb(NO₃)₂, azotanu(v) miedzi(II) Cu(NO₃)₂ i azotanu(v) srebra AgNO₃. Do każdej probówki dodaj nieduży kawałek metalicznego cynku Zn przemycytego uprzednio rozcieńczonym kwasem solnym HCl i optukanego wodą. Probówki odstaw na kilkanaście minut.

W międzyczasie przygotuj drugi zestaw probówek z tymi samymi solami. Tym razem wrzucić do każdej z nich kawałek blaszki miedzianej Cu oczyszczonej w rozcieńczonym kwasie azotowym(v) HNO₃ i przemycytej wodą. Odczekaj kilkanaście minut.

Sprawdź, w których probówkach zachodzą zmiany (wypieranie metali z soli). Obserwacje zapisz w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 3. Dobór utleniacza w reakcji redoks

Na podstawie podanych wartości standardowych potencjałów układów redoks określ możliwość zajścia reakcji w grupie następujących utleniaczy: KMnO₄, FeCl₃ i reduktorów: KI, KBr. Wypełnij tabelę w karcie ćwiczenia.

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$$

Sprawdź doświadczalnie trafność przewidywań. Przygotuj cztery probówki i do wszystkich wlej po 1 cm³ rozcieńczonego kwasu siarkowego(vi) H₂SO₄. Do dwóch pierwszych po kropli roztworu manganianu(vii) potasu KMnO₄, a do dwóch kolejnych roztworu chlorku żelaza(III) FeCl₃. Następnie przeprowadź reakcje krzyżowe z roztworami jodku potasu KI i bromku potasu KBr dodając podobną ich ilość.

Na koniec do każdej probówki dodaj 1 cm³ chloroformu CHCl₃ i wytrząśnij – fioletowe zabarwienie warstwy organicznej świadczyć będzie o powstaniu jodu I₂, natomiast zabarwienie żółte (brązowe) o powstaniu bromu Br₂. Obserwacje i wnioski również zapisz w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 4. Zależność przebiegu reakcji redoks od środowiska

Do trzech probówek wlej odpowiednio po 2 cm³: rozcieńczonego kwasu siarkowego(vi), wody destylowanej i roztworu wodorotlenku sodu.

Do każdej z probówek dodaj niewielką ilość roztworu manganianu(vii) potasu KMnO₄ (do uzyskania jasnoróżowego zabarwienia) i wymieszaj. Następnie do każdej mieszaniny dodaj roztwór siarczanu(iv) sodu Na₂SO₃ (do zmiany barwy). Obserwacje i równania reakcji zanotuj w karcie ćwiczenia.

Doświadczenie 5. Utleniacz czy reduktor?

Wiele substancji, w zależności od środowiska oraz obecności innych reagentów, może zachowywać się jak utleniacz, bądź reduktor. Przeprowadź dwie reakcje z użyciem nadtlenu wodoru.

Do pierwszej probówki wlej 0,5 cm³ roztworu azotanu(v) chromu(III) Cr(NO₃)₃, a następnie dodawaj porcjami roztwór wodorotlenku sodu NaOH. Początkowo zaobserwujesz wytrącanie się szaro-zielonego wodorotlenku chromu(III) Cr(OH)₃, który w trakcie dodawania zasady rozтвори się tworząc zielony roztwór heksahydroksochromianu(III) sodu Na₃[Cr(OH)₆]. Do probówki dodaj ostrożnie kilka kropli 10% roztworu nadtlenu wodoru H₂O₂. Obserwacje zanotuj w karcie ćwiczenia.

Do drugiej probówki wlej 1 cm³ 10% roztworu nadtlenu wodoru H₂O₂ i 1 cm³ rozcieńczonego kwasu siarkowego(vi) H₂SO₄, a następnie wsyp odrobinę tlenku ołowiu(iv) PbO₂. Obserwacje zanotuj w karcie ćwiczenia.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów oraz podanych niżej potencjałów redoks odpowiedz na pytania zawarte w karcie ćwiczenia.

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3) = -0,13 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,46 \text{ V}$$

Doświadczenie 6. Substancje organiczne w reakcjach redoks

Do probówki z 1 cm³ roztworu chromianu(vi) potasu K₂CrO₄ wprowadź kilka kropli kwasu siarkowego(vi) H₂SO₄. Obserwuj zachodzące zmiany. Następnie dodaj 1 cm³ roztworu kwasu szczawowego H₂C₂O₄, lub szczawianu amonu (NH₄)₂C₂O₄. Probówkę ostrożnie ogrzewaj w płomieniu palnika do zmiany zabarwienia. Na podstawie poczynionych obserwacji wypełnij kartę ćwiczenia.

Doświadczenie 7. Gwałtowne procesy redoks

Reakcje redoks są podstawą działania wszystkich materiałów wybuchowych i pirotechnicznych.

Prowadzący przeprowadzi pokaz reakcji utleniania sacharozy C₁₂H₂₂O₁₁ przy pomocy chloranu(v) potasu KClO₃. W małym tyglu zostanie umieszczona rozdrobniona mieszanina reagentów. Następnie zawartość zostanie zapalona. Obserwuj zachodzące zmiany i opisz je w karcie ćwiczenia.

6.3 Zagadnienia teoretyczne

1. Zdefiniuj pojęcia: stopień utlenienia atomu, utleniacz, reduktor, utlenianie, redukcja.
2. Podaj możliwie najprostszy przykład reakcji redoks.
3. Podaj przykład procesu redoks, który znalazł zastosowanie przemysłowe.
4. Podaj po 5 przykładów reduktorów i utleniaczy.
5. Jak ze wzrostem liczby atomowej zmieniają się redukujące właściwości jonów halogenkowych oraz utleniające właściwości wolnych fluorowców?
6. Jaki jest związek między położeniem metalu w szeregu elektrochemicznym a możliwością reagowania tego metalu z wodą, kwasami nieutleniającymi i kwasami utleniającymi?
7. Zapisz równanie rozkładu termicznego dichromian(VI) amonu $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

6.4 Zadania obliczeniowe

1. Oblicz stopnie utlenienia pierwiastków w następujących związkach i jonach: NO_2^- , $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SO_3^{2-} , C_6H_6 , NaH , OF_2 , HSO_3^- , Be , H_2O_2 , HNO_3 , ClO^- , CH_3OH , MnO_4^{2-} , CH_3COOH , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
2. Dobierz współczynniki i środowisko (w miejsce kropek możesz wpisać H_3O^+ , OH^- , H_2O) w następujących równaniach redoks:
 - $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \dots \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \dots$
 - $\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2 + \dots \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \dots$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{S}^{2-} + \dots \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{S} + \dots$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots + \text{C}_7\text{H}_8 \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + \dots$
 - $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
 - $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$
 - $\text{Br}_2 + \dots \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + \dots$
 - $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

6.5 Karta ćwiczenia

Imiona i nazwiska osób w grupie:

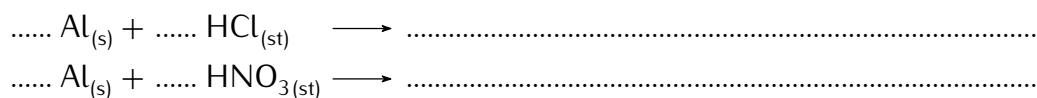
Doświadczenie 1. Roztworzenie glinu

Zanotuj poczynione obserwacje dla reakcji glinu ze stężonymi kwasami.

Dla HCl:

Dla HNO₃:

Zapisz równania reakcji.



Doświadczenie 2. Porównanie aktywności chemicznej metali

W tabeli zaznacz, w których probówkach obserwujesz zmiany.

Reagent	Pb(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂	AgNO ₃
Zn	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Cu	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Na podstawie poczynionych obserwacji wyciągnij wnioski i uszereguj metale (Pb, Cu, Ag i Zn) zgodnie z malejącą aktywnością.

Odpowiedź:

Doświadczenie 3. Dobór utleniacza w reakcji redoks

Uzupełnij poniższą tabelę.

Utleniacz	Reduktor	Czy zajdzie?	Zabarwienie warstwy chloroformowej
KMnO ₄	KI
	KBr
FeCl ₃	KI
	KBr

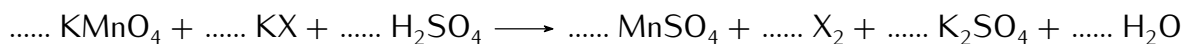
Silniejszym utleniaczem jest:

KMnO₄ FeCl₃

Silniejszym reduktorem jest:

KI KBr

Reakcje z KMnO₄ zachodzą wg poniższego schematu – zbilansuj go (X = halogen).

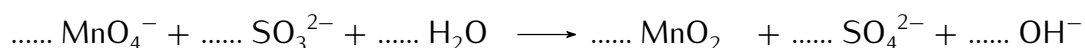
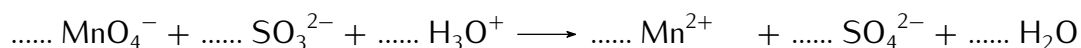


Doświadczenie 4. Zależność przebiegu reakcji redoks od środowiska

Zanotuj barwy roztworów po reakcji.

	KMnO ₄		
	H ₂ SO ₄	H ₂ O	NaOH
Na ₂ SO ₃

Zbilansuj jonowe równania zachodzących reakcji:



Na podstawie powyższych obserwacji zaproponuj kolory poniższych związków chemicznych:

MnSO₄ —

MnO₂ —

K₂MnO₄ —

KMnO₄ —

Doświadczenie 5. Utleniacz czy reduktor?

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów oraz wartości potencjałów redoks oceń czy nadtlenek wodoru był w danej reakcji utleniaczem, czy reduktorem.

Probówka 1

W reakcji z $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ nadtlenek wodoru jest:

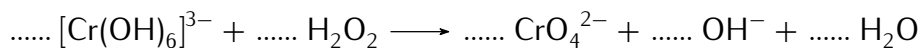
utleniaczem

reduktorem

Zanotuj poczynione obserwacje, wyciągnij wnioski.

Odpowiedź:

Zbilansuj reakcje półwkowe i reakcję sumaryczną:



Probówka 2

W reakcji z PbO_2 nadtlenek wodoru jest:

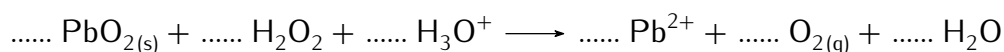
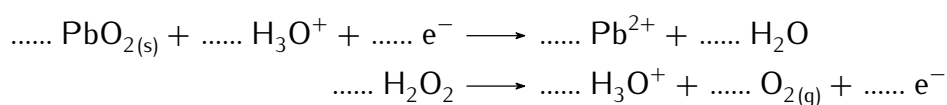
utleniaczem

reduktorem

Zanotuj poczynione obserwacje, wyciągnij wnioski.

Odpowiedź:

Zbilansuj reakcje półwkowe i reakcję sumaryczną:

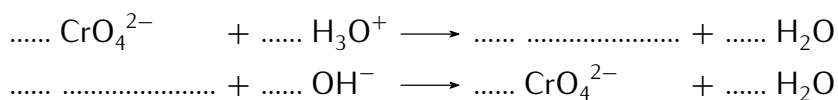
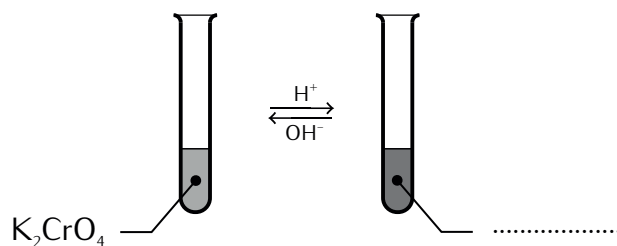


Doświadczenie 6. Substancje organiczne w reakcjach redoks

Co się dzieje z roztworem K_2CrO_4 po dodaniu kwasu siarkowego(VI)?

Odpowiedź:

Uzupełnij reagenty oraz współczynniki poniższych przemian:



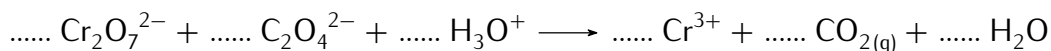
Czy jest to przykład reakcji redoks? Odpowiedź uzasadnij.

Odpowiedź:

Opisz obserwacje poczynione podczas ogrzewania powyższego roztworu ze szczawianem amonu.

Odpowiedź:

Zbilansuj równanie zachodzącej reakcji:

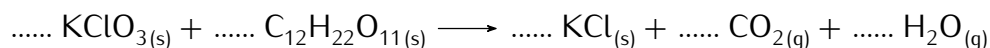


Doświadczenie 7. Gwałtowne procesy redoks

Opisz co obserwujesz w trakcie przeprowadzonego pokazu.

Odpowiedź:

Uzupełnij poniższe równanie. Wskaż utleniacz i reduktor.



Rozdział 7

Ćwiczenie 4. Analiza jakościowa kationów wybranych metali

W ramach ćwiczenia studenci wykorzystują poznane techniki laboratoryjne do jakościowego określania składu otrzymanej mieszaniny składającej się z chlorków trzech wybranych metali.

Ćwiczenie rozpoczyna się wejściówką, podczas której zostanie sprawdzona wiedza studenta odnośnie reakcji chemicznych i procesów fizycznych niezbędnych do przeprowadzenia analizy opisanej w dalszej części instrukcji. Przykładowe zadania znajdują się w rozdziale *zagadnienia teoretyczne*.

Następnie studenci otrzymują próbki o nieznanym składzie. Uwaga: otrzymana ilość musi wystarczyć do przeprowadzenia pełnej analizy – dodatkowych próbek nie wydaje się! Próbka będzie zawierać po **jednym** z kationów spośród trzech grup (w sumie trzy kationy):

- litowce (Li^+ , Na^+ , K^+)
- wapniowce (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})
- cynkowce (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})

Anionem w każdym przypadku jest jon chlorkowy Cl^- . Próbka będzie miała postać białego proszku.

Zadaniem studenta jest przeprowadzenie analizy jakościowej otrzymanej próbki pod kątem wskazanych kationów. Wyniki przeprowadzonych badań wraz z uzasadnieniem należy przedstawić w karcie ćwiczenia i przekazać prowadzącemu.

Za każdy prawidłowo wykryty kation student otrzymuje 5 punktów.

7.1 Wstęp teoretyczny

Kationy metali można podzielić na pięć grup analitycznych wg Freseniusa. Podział ten ma tę wielką zaletę, że analiza kationów w poszczególnych grupach nie przysparza większych trudności. Podczas tego ćwiczenia student zapozna się z analizą wybranych kationów grupy II, III, IV i V.

Analiza jakościowa

Chemiczna analiza jakościowa, to zespół technik umożliwiających poznanie składu chemicznego badanych mieszanin związków chemicznych. Zazwyczaj wykorzystuje się charakterystyczne reakcje chemiczne dla poszczególnych grup związków.

Do **II grupy** zaliczane są kationy, których chlorki w wodzie są rozpuszczalne, natomiast siarczki wytrącone przy pomocy wodnego roztworu siarkowodoru nie są rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach. W tym ćwiczeniu będą to jony rtęci(II) i kadmu.

Grupa III to kationy, których chlorki rozpuszczają się w wodzie, a siarczki rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach, natomiast nie rozpuszczają się lub hydrolizują na trudno rozpuszczalne wodorotlenki w roztworach zasadowych. Przykładem w tym ćwiczeniu będą jony cynku.

Kationy, których siarczki i chlorki są rozpuszczalne w wodzie, natomiast których węglany są nierozpuszczalne w wodnym roztworze chlorku amonu zaliczamy do **grupy IV**. Odnajdujemy tutaj kationy wapnia, strontu i baru.

Kationy, które nie wytrącają się pod wpływem wymienionych odczynników grupowych zaliczamy do **grupy V**. W tym ćwiczeniu będą to kationy litu, sodu i potasu.

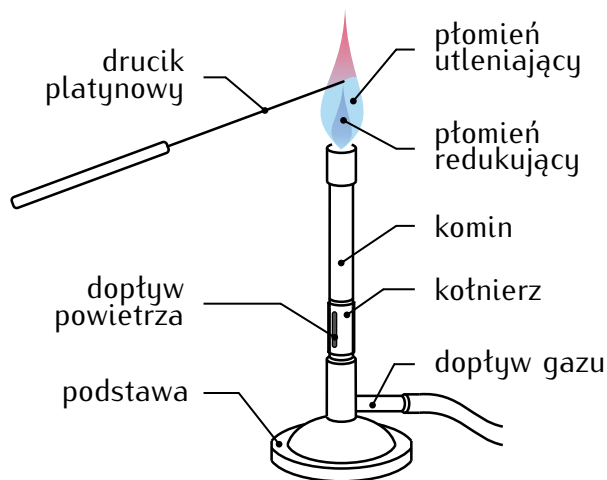
Analiza płomieniowa

Obok metod analizy jakościowej opartych na reakcjach chemicznych możliwe jest również stosowanie fizycznych metod analizy jakościowej. Metody te wykorzystują cechy fizyczne jonów lub związków, w skład których wchodzi dane jony. Litowce i berylowce można analizować na podstawie zabarwienia płomienia palnika gazowego przez ich lotne związki.

Oczyszczony w stężonym kwasie solnym i dobrze wyprażony (do zaniku barwy płomienia) drucik platynowy zanurza się w badanej próbce pozbawionej wcześniej kationów grup I–III.

To bardzo ważne, gdyż jony tych metali mogą ulec redukcji w redukującej części płomienia palnika i utworzyć stop z platyną czyniąc drucik trwale nieprzydatnym (koszt kilograma platyny to prawie 150 000 zł). Następnie drucik wprowadza się do najgorętszej części płomienia (por. ryc.). Ponownie zanurza się drucik w kwasie solnym i wprowadza do płomienia. Próbkę taką wykonuje się kilkakrotnie, obserwując pojawiające się w płomieniu zabarwienie.

Słabe, ceglastoczerwone zabarwienie wskazuje na obecność wapnia, karminowoczerwone – strontu, zaś żółtozielone – baru. Lit barwi płomień na czerwono, sód na pomarańczowo, a potas na biało-fioletowo.



7.2 Część eksperymentalna

Pracę doświadczalną należy rozpocząć od ubrania odzieży ochronnej (fartuch, okulary) i umycia zestawów laboratoryjnych. Zlewki, probówki i lejki należy umyć pod bieżącą wodą używając detergentu, a na koniec optukać wodą destylowaną.

W ogólności umytego szkła nie wyciera się, chyba, że należy na nim napisać coś przy pomocy flamastra – wtedy miejsce na napis należy osuszyć kawałkiem papieru.

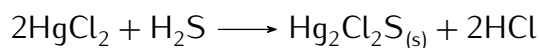
Doświadczenie 1. Roztworzenie próbki

Z otrzymanej próbki należy pobrać ilość wielkości ziarna grochu. Pozostałą część próbki należy pozostawić celem wyjaśnienia ewentualnych wątpliwości po oddaniu sprawozdania.

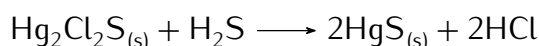
Pobraną część próbki należy przeprowadzić do roztworu. Próbka może nie rozpuszczać się w wodzie wskutek zachodzącej hydrolizy, dlatego należy rozwinąć ją w ok. 3 cm³ rozcieńczonego kwasu solnego HCl. To bardzo ważne, aby próbki zbytnio nie rozcieńczać, gdyż wtedy dalsza analiza będzie wymagała czasochłonnego odparowywania. Otrzymujemy w ten sposób roztwór ①.

Doświadczenie 2. Wykrywanie jonów Zn²⁺, Cd²⁺ oraz Hg²⁺

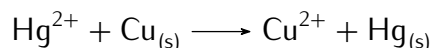
Otrzymany roztwór ① należy zadać wodnym roztworem siarkowodoru H₂S_(aq). Wytrącenie wstępnie białego (do żółtego) osadu może świadczyć o obecności jonów rtęci(II) – wytrąca się początkowo biały chlorek-siarczek rtęci(II):



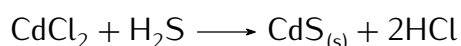
Należy w tym wypadku dodać więcej wody siarkowodorowej H₂S, co spowoduje ściemnienie tego osadu i powstanie czarnego osadu siarczku rtęci(II) – osad ②:



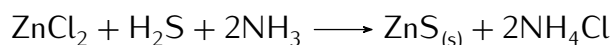
Powstanie czarnego osadu ② świadczy o obecności jonów rtęci(II), co można dodatkowo potwierdzić umieszczając kroplę badanego roztworu ① na oczyszczonej blaszce miedzianej. Po przetarci blaszki powinien być na niej widoczny srebrzysty nalot amalgamatu:



Jeśli natomiast wytrącony osad ② jest żółty (do pomarańczowego), to świadczy to o obecności w badanej próbce jonów kadmu:



W przypadku gdy żaden z osadów nie wytrącił się, to należy roztwór dodatkowo zalkalizować roztworem amoniaku NH₃ do wytrącenia białego osadu ②, co potwierdzi obecność jonów cynku w badanej próbce:



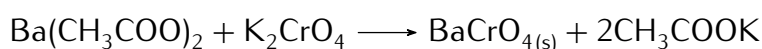
Powstały osad ② należy odsączyć, a przesącz ③ sprawdzić na całkowitą wytrącenia (poprzez dodanie niewielkiej ilości roztworu siarkowodoru H₂S i amoniaku NH₃), w razie potrzeby przesączyć ponownie.

Doświadczenie 3. Wykrywanie jonów Ca^{2+} , Sr^{2+} oraz Ba^{2+}

Otrzymany przesącz ③ zawierać będzie jeden jon litowca i jeden wapniowca. W celu ich oddzielenia przesącz ③ należy zalkalizować roztworem amoniaku NH_3 (sprawdzić odczyn papierkiem wskaźnikowym) i dodać roztwór węglanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, po czym ogrzać w zlewce do wrzenia. Nie należy stosować soli sodowych, gdyż jon ten będzie przedmiotem dalszej analizy. Jeśli osad początkowo nie wytrąca się, to należy próbkę odparowywać tak długo, aż osad się wytrąci.

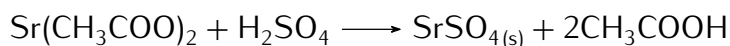
Wytrącony osad ④ będzie węglanem wapnia, strontu lub baru. Osad ten należy odsączyć otrzymując przesącz ⑤. Osad ④ należy przemyć na sączku wodą, a następnie wraz z sączkiem umieścić w zlewce i rozwinąć w możliwie najmniejszej objętości stężonego kwasu octowego CH_3COOH (ok. 1 cm^3) otrzymując roztwór ⑥.

Roztwór ⑥ należy podzielić na trzy części. Do pierwszej części dodać roztwór chromianu(VI) potasu K_2CrO_4 – wytrącenie żółtego osadu świadczy o obecności jonów baru:



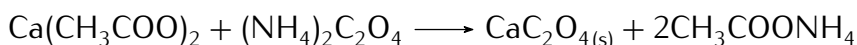
W przypadku gdy wykryte zostaną jony baru, to nie należy przeprowadzać prób na jony wapnia i strontu, gdyż jony baru również dadzą wynik pozytywny. Uwaga: pomarańczowe zabarwienie roztworu przy braku zmętnienia (osadu) nie świadczy o obecności jonów baru.

W sytuacji gdy osad chromianu(VI) baru nie wytrąca się, to do drugiej części roztworu ⑥ należy dodać 2 M roztwór kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 – wytrącenie białego osadu (zmętnienie) potwierdzi obecność jonów strontu:



W przypadku gdy wykryte zostaną jony strontu, to nie należy przeprowadzać prób na jony wapnia, gdyż jony strontu również dadzą wynik pozytywny.

Jeżeli osad siarczanu(VI) strontu nie wytrąca się, to należy dodać do trzeciej części roztworu ⑥ nieco roztworu szczawianu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Wytrącenie białego osadu będzie świadczyć o obecności jonów wapnia:

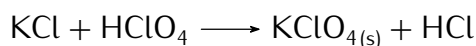


Ponadto można przeprowadzić próbę w płomieniu palnika – jony wapnia barwią płomień na kolor ceglastoczerwony, strontu na karminowoczerwony, a baru na żółto-zielony. Barwa pochodząca od jonów wapnia jest mało intensywna i zwykle niedostrzegalna.

Doświadczenie 4. Wykrywanie jonów Li^+ , Na^+ oraz K^+

Przesącz ⑤ zawiera jedynie jeden kation do analizy – litu, sodu lub potasu. Pomimo, że sole tych metali są bezbarwne, to jony te wywołują intensywne zabarwienie płomienia palnika gazowego – jony litu na czerwono, sodu na pomarańczowo, a potasu na biało-fioletowo.

Ponadto jony potasu można wykryć wprost z początkowego roztworu ① poprzez dodanie do niego kwasu chlorowego(VII) HClO_4 . Wytrącenie białego osadu świadczy o obecności jonów potasu:



Próby nie należy wykonywać z przesączu ⑤, gdyż dodane jony amonowe reagują podobnie.

Na tej podstawie ustalamy ostateczny skład otrzymanej próbki.

7.3 Zagadnienia teoretyczne

1. Dlaczego do wytrącenia siarczku rtęci(II) potrzebny jest nadmiar siarkowodoru?
2. Podaj zabarwienie płomienia palnika gazowego wywoływane przez następujące jony: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Na^+ i K^+ .
3. Zapisz równania reakcji chlorków cynkowców (ZnCl_2 , CdCl_2 i HgCl_2) z nadmiarem siarkowodoru. Podaj kolory powstałych osadów.
4. Który z chromianów(VI) jest najstąbiej rozpuszczalny w roztworze kwasu octowego: CaCrO_4 , SrCrO_4 , czy BaCrO_4 ?
5. Opisz tok analizy IV grupy kationów.
6. Dlaczego wykrywania jonów potasu przy użyciu kwasu chlorowego(VII) nie można przeprowadzać z przesączu grupy V (po oddzieleniu pozostałych grup analitycznych)?
7. W jaki sposób, w jednym kroku oddzielić można jony dwudodatnie (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) od jednododatnich (Li^+ , Na^+ i K^+)?
8. Uzupełnij równania następujących reakcji:
 - $\text{HgS} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{HgCl}_2 + \text{S}_8 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \dots\dots$
 - $\text{CdS} + \text{NaCl} \longrightarrow \dots\dots$
 - $\text{SrCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \dots\dots + \dots\dots + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \longrightarrow \dots\dots$
 - $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \dots\dots + \dots\dots$
 - $\text{KCl} + \text{HClO}_4 \longrightarrow \dots\dots + \dots\dots$

7.4 Zadania obliczeniowe

1. Jaka objętość 2 M kwasu azotowego(V) jest potrzebna do rozтворzenia 1,00 g sfalerytu (ZnS)? Masy molowe: $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$, $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g/mol}$.
2. Oblicz objętość ditlenku węgla, jaka wydzieli się podczas roztwarzania 750 mg węglanu wapnia w nadmiarze kwasu solnego w warunkach normalnych.
3. Ile cm^3 0,1 M roztworu szczawianu amonu należy dodać do 1 cm^3 roztworu chlorku wapnia o stężeniu 0,5 M aby zaczął wytrącać się osad? Przyjmij $K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 10^{-8}$.

7.5 Karta ćwiczenia

Imiona i nazwiska osób w grupie:

Doświadczenie 1. Roztworzenie próbki

Podaj numer próbki:

Krótko opisz proces roztwarzania:

Odpowiedź:

Doświadczenie 2. Wykrywanie jonów Zn^{2+} , Cd^{2+} oraz Hg^{2+}

W otrzymanej próbce wykryty został jon:

Zn^{2+}

Cd^{2+}

Hg^{2+}

Opisz krótko sposób w jaki zostało to potwierdzone:

Odpowiedź:

Doświadczenie 3. Wykrywanie jonów Ca^{2+} , Sr^{2+} oraz Ba^{2+}

W otrzymanej próbce wykryty został jon:

 Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+}

Opisz krótko sposób w jaki zostało to potwierdzone:

Odpowiedź:

Doświadczenie 4. Wykrywanie jonów Li^+ , Na^+ oraz K^+

W otrzymanej próbce wykryty został jon:

 Li^+ Na^+ K^+

Opisz krótko sposób w jaki zostało to potwierdzone:

Odpowiedź: